

LABORATOIRE DE RECHERCHES  
DE LA SOCIÉTÉ  
LES USINES DE MELLE

---

ÉTUDE DIÉLECTRIQUE  
DES DIESTERS PLASTIFIANTS  
ET DE LEUR ACTION  
SUR LE CHLORURE DE POLYVINYLE

---

THÈSE

SOUTENUE DEVANT LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

le 23 novembre 1959

par

**M. Roger GIGAULT**

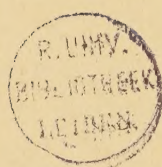
---

COMMISSION D'EXAMEN :

MM. GRANIER, *Président*.

MOUSSERON }  
CAILLON } *Examineurs.*

---







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41555608\\_0022](https://archive.org/details/IA41555608_0022)

LABORATOIRE DE RECHERCHES

DE LA SOCIETE

LES USINES DE MELLE

==

ETUDE DIELECTRIQUE  
DES DIESTERS PLASTIFIANTS  
ET DE LEUR ACTION  
SUR LE CHLORURE DE POLYVINYLE

---ooOoo---

THESE soutenue devant la Faculté des Sciences de MONTPELLIER

le 23 NOVEMBRE 1959

par

M. Roger GIGAULT

-o-

Commission d'examen :

|                   |              |
|-------------------|--------------|
| MM. GRANIER ..... | Président    |
| MOUSSERON .....   | } Examineurs |
| CAILLON .....     |              |

-----

- I. - MEMOIRE
- II. - COURBES et SCHEMAS



FACULTE DES SCIENCES  
DE L' UNIVERSITE DE MONTPELLIER

-----O-----

DOYEN . . . M. P. MATHIAS, Professeur de Zoologie et Biologie  
générale.

PROFESSEURS ( MM.  
HONORAIRES ( R. JACQUES, J. PAVILLARD, J. CABANNES, N. CASTERAS,  
E. CARRIERE, E. TURRIERE, J. SOULA et G. DENIZOT.

|             |                           |                                 |
|-------------|---------------------------|---------------------------------|
|             | MM.                       |                                 |
|             | ( M. MOUSSERON . . . . .  | Chimie organique                |
|             | ( L. EMBERGER . . . . .   | Botanique                       |
|             | ( C. BOUHET . . . . .     | Physique                        |
|             | ( P. CHATELAIN . . . . .  | Minéralogie et cristallographie |
|             | ( O. TUZET (Mlle) . . . . | Zoologie et biologie animales   |
| PROFESSEURS | ( G. CAUQUIL (Mlle) . . . | Chimie organique                |
| TITULAIRES  | ( J. GRANIER . . . . .    | Physique                        |
|             | ( J.L. TROCHAIN . . . . . | Botanique coloniale             |
|             | ( G. COUCHET . . . . .    | Mécanique supérieure            |
|             | ( J. SALVINIEN . . . . .  | Chimie physique                 |
|             | ( J.P. KAHANE . . . . .   | Mathématiques pures             |
|             | ( A.M. VERGNOUX (Mlle) .  | Physique                        |
|             | ( J. AVIAS . . . . .      | Géologie                        |
|             | ( P. SILBER . . . . .     | Chimie minérale                 |



PROFESSEURS  
SANS  
CHAIRE

MM.

|                          |                   |
|--------------------------|-------------------|
| P. DIVE . . . . .        | Mathématiques     |
| P. VIELES . . . . .      | Chimie            |
| J. MOTTE . . . . .       | Biologie végétale |
| J. RABINOVITCH . . . . . | Physique          |
| J.J. MOREAU . . . . .    | Mathématiques     |

MAITRES  
DE  
CONFERENCES

MM.

|                            |                   |
|----------------------------|-------------------|
| E. KAHANE . . . . .        | Chimie biologique |
| R. JACQUIER . . . . .      | Chimie            |
| R. JOUTY . . . . .         | Physique          |
| B. CHARLES . . . . .       | Mathématiques     |
| R. NOZERAN . . . . .       | Botanique         |
| R. LAFONT . . . . .        | Physique          |
| C. CHALIN . . . . .        | Physique          |
| J. JULLIEN . . . . .       | Chimie            |
| A. CASADEVALL . . . . .    | Chimie            |
| Y. ASSENMACHER . . . . .   | Physiologie       |
| J. FALGUEIRETTES . . . . . | Minéralogie       |
| J. REMY . . . . .          | Géologie          |
| C. ROUMIEUX . . . . .      | Mathématiques     |
| Mlle RENAUDIE . . . . .    | Mathématiques     |
| PERRETTI . . . . .         | Physique          |
| L. EUZET . . . . .         | Zoologie          |
| MATTAUER . . . . .         | Géologie          |
| P. CAILLON . . . . .       | Physique          |
| N. LEFRANC . . . . .       | Mathématiques     |
| TOURNE . . . . .           | Chimie minérale.  |

|                                |              |
|--------------------------------|--------------|
| SECRETAIRE HONORAIRE . . . . . | M. J. DUBOIS |
| SECRETAIRE . . . . .           | N...         |



P L A N

-oOo-

ETUDE DIELECTRIQUE DES DIESTERS PLASTIFIANTS

et

DE LEUR ACTION SUR LE CHLORURE DE POLYVINYLE

-O-

I. - INTRODUCTION -

II. - CHAPITRE I - PARTIE THEORIQUE -

A) - Polarisation électronique (Mossotti) -

1.- Phénomène de polarisation

2.- Relation entre le champ et l'intensité de polarisation

a) Armature plane.

b) Cavité sphérique.

3.- Constante diélectrique et polarisabilité des molécules.

4.- Désaccord de la théorie et de l'expérience.

.../

B) - Polarisation dipolaire de DEBYE -

- 1.- Dipôles permanents
- 2.- Dispersion électrique en courant alternatif, théorie de DEBYE :
  - a) Généralités.
  - b) Constante diélectrique déwattée  $\epsilon'$ .
  - c) Constante diélectrique wattée  $\epsilon''$ .
  - d) Temps de relaxation : Influence de la viscosité.
  - e) Influence de la température.

C) - Exceptions rencontrées à la théorie de DEBYE -

- 1.- Généralités
- 2.- Distribution des temps de relaxation
- 3.- Théorie de COLE
- 4.- Théories de la viscosité
- 5.- Viscosité macroscopique et viscosité microscopique.
- 6.- Coefficient complexe de viscosité.

REFERENCES DU CHAPITRE I -

III. - CHAPITRE II - ETUDE EXPERIMENTALE DES PLASTIFIANTS -

A) - Introduction -

B) - Données expérimentales -

- 1.- Conductibilité en courant continu.

2.- Influence de la fréquence et de la température sur  $t_g$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ .

3.- Etude de la viscosité mécanique.

C) - Vérification des théories -

1.- Théorie de DEBYE - Premier groupe de formules :

a) Viscosités mécanique et électrique

b) Rayons moléculaires

2.- Théorie de DEBYE - Second groupe de formules :

a) qualitatif

b) quantitatif

3.- Théorie de COLE.

4.- Anomalies observées :

a) Allure générale des courbes

b) Anomalies.

5.- Conclusion.

REFERENCE DU CHAPITRE II -

IV. - CHAPITRE III - ETUDE DIELECTRIQUE DU P.V.C. PLASTIFIE -

A) - Etude théorique de la plastification -

1.- Interaction P.V.C. - Plastifiant, Considérations théoriques.

2.- Théorie dipolaire de la plastification.

.../

3.- Propriétés diélectriques du P.V.C. plastifié :

a) Exposé général

b) Temps de relaxation

B) - Partie expérimentale -

1.- Produits utilisés - Technique de mise en oeuvre -

2.- Résultats expérimentaux.

C) - Vérification des théories - Discussion -

1.- Théorie de DEBYE - Premier groupe de formules.

2.- Théorie de DEBYE - Second groupe de formules.

3.- Théorie de COLE.

D) - Conclusion du Chapitre III -

REFERENCES DU CHAPITRE III -

V. - CHAPITRE IV - MATERIEL UTILISE -

A) - Appareil de mesures -

B) - Cellules de mesures -

1.- Cellules pour liquides.

2.- Cellules pour solides.

.../

1 .  
VI. - CONCLUSION GENERALE et RESUME -

A) - Plastifiants purs -

B) - P.V.C. plastifié avec le D.O.P. et le D.O.A. -

---oOo---



## I. - I N T R O D U C T I O N

-0-

Dans la fabrication de matières plastiques à usage électrique, il est maintenant admis, par les cabliers, que le chlorure de polyvinyle (P.V.C.) est le produit donnant les résultats les plus satisfaisants. Il possède, en effet, de bonnes qualités électriques : résistance, pertes diélectriques faibles, haute tension de claquage.

Malheureusement le P.V.C. possède de lamentables propriétés mécaniques. Pour pouvoir le mettre en oeuvre commodément, il est nécessaire d'y ajouter un ou plusieurs plastifiants, sortes de solvants, qui ont pour effet de rendre le P.V.C. souple alors qu'il est cassant.

Il est nécessaire de veiller à ce que l'addition de ces solvants ne vienne pas perturber les bonnes qualités électriques du produit initial ; aussi y a-t-il un soin tout particulier à apporter dans le choix, la préparation et l'utilisation des plastifiants.

A ces qualités électriques, il faut en effet ajouter d'autres spécifications qui vont diminuer énormément le nombre de corps parmi lesquels il sera possible de choisir un plastifiant. Parmi ces exigences, notons, entre autres, la compatibilité avec

le P.V.C., la non volatilité (il serait en effet déplorable que, le plastifiant s'évaporant peu à peu du compound vinylique, celui-ci devienne inutilisable au bout de quelque temps), la facilité de préparation et, naturellement, venant en très bonne position, les considérations d'ordre commercial (qui, en définitive, sont souvent les premiers et les derniers atouts) sur le prix des matières premières et de la fabrication.

C'est ainsi que l'industrie s'est tournée vers certains produits de la classe des di-esters :

- les di-esters de l'acide orthophtalique et d'alcools lourds ( $C_4$  et plus), ou
- les di-esters de di-acides aliphatiques à longue chaîne comme les di-acides adipiques et sébaciques (di-acides respectivement à 6 et 10 carbones) avec les mêmes alcools.

Aussi, il nous a paru intéressant d'étudier le comportement diélectrique de ces différents plastifiants, de pouvoir les comparer entre eux, de relier ces propriétés à des considérations dynamiques (étude de la viscosité) et, enfin, de chercher ce qui se passe au point de vue diélectrique, lorsque le P.V.C. est plastifié avec quelques-uns de ces différents produits.

Nous commencerons par rappeler les notions élémentaires sur l'étude des diélectriques en général, l'exposé des phénomènes de polarisation, d'abord électronique (théorie de MOSSOTTI) puis de la polarisation DEBYE. Nous ferons une étude mathématique poussée

de cette dernière, surtout dans le cas où le diélectrique est soumis à une tension alternative, et nous comparerons enfin les résultats de la théorie et ceux donnés par les mesures expérimentales que nous avons conduites sur les différents plastifiants et compounds vinyliques tels que nous l'avons exposé dans le paragraphe précédent.



## II. - C H A P I T R E I

### P A R T I E T H E O R I Q U E

-o-

#### A) - POLARISATION ELECTRONIQUE DE MOSSOTTI -

##### 1.- Phénomène de polarisation -

Lorsque l'on place un diélectrique dans un champ électrique, il y a glissement des charges négatives contenues dans ce diélectrique (électrons) par rapport aux charges positives (noyaux). A l'échelle atomique, c'est l'atome qui devient chargé électriquement, mais si l'on considère un volume plus important, comme par exemple un diélectrique contenu entre deux plaques d'un condensateur plan, on peut regarder l'intérieur du diélectrique comme électriquement neutre, à la condition de faire apparaître à sa surface des couches, dites de glissement, positives du côté négatif du champ, négatives de l'autre côté.

Le diélectrique constituera alors un dipôle, de moment  $q \cdot l$ , si l'on appelle  $l$  son épaisseur,  $q$  étant la charge.

Considérons un cube de 1 cm d'arête, portant sur deux faces opposées, de telles couches de glissement de valeurs :

$$+ \mathcal{Q} \text{ et } - \mathcal{Q}$$

Comme  $l = 1$ , le moment électrique d'un tel cube est égal, numériquement, à  $\mathcal{Q}$ .

Nous pouvons donc regarder la densité des couches de glissement et le moment électrique par unité de volume comme identiques numériquement. Nous appellerons cette valeur "Intensité" de polarisation.

## 2.- Relation entre le champ et l'intensité de polarisation.

### a) Armature plane -

Soient deux plateaux parallèles et indéfinis (voir figure 1), placés dans le vide à une distance  $e$  et soumis à une tension  $V$ . Par définition,  $V$  représente le travail effectué par la charge unité lorsqu'elle passe d'une armature à l'autre ; aussi, le champ  $H$  a pour expression :

$$H = \frac{V}{e}$$

d'autre part,  $H$  est relié à la densité  $\sigma$  qui recouvre les armatures par la relation :

$$H = 4\pi\sigma \quad \dots\dots (1)$$

Lorsque nous introduisons entre les armatures un diélectrique, le travail mis en jeu lorsque la charge unité passe d'une armature à l'autre est encore égal à  $V$ .  $H$  reste donc également identique. Mais l'introduction du diélectrique a fait apparaître en regard des électrodes des couches de densité  $J$  et, comme  $H$  reste inchangé, la densité sur les électrodes a augmenté et est devenue  $\sigma + J$ . Or, nous savons que la capacité a été multipliée par  $\epsilon$ , cette densité a donc été, elle aussi,

multipliée par  $\epsilon$  et nous écrivons :

$$\epsilon \sigma = \sigma + J$$

d'où nous sortons  $J$  en faisant apparaître  $H$

$$J = \frac{\epsilon - 1}{4 \pi} H \quad \dots \quad (2)$$

b) Cavité sphérique -

Dans le diélectrique précédent, creusons maintenant une petite cavité sphérique et regardons quelle est la valeur du champ à l'intérieur (voir figure 2). Du fait qu'une surface sphérique limite le diélectrique, elle est tapissée de couches de glissement dont l'épaisseur  $MN$ , comptée suivant la direction du champ, est toujours égale à  $J$ .

A l'intérieur, le champ devient la somme :

- du champ primitif  $H$  qui reste invariable,
- et du champ supplémentaire  $h$ , produit par les couches sphériques de glissement.

Calculons ce dernier :

L'épaisseur de la couche, comptée suivant le rayon, est  $J \cos \theta = MP$ . Au centre  $O$  de la sphère une zone de surface  $dS$  créera le champ :

$$\frac{J \cos \theta \cdot dS}{r^2}$$

et la composante horizontale, seule utile, sera :

$$\frac{J \cos^2 \theta \cdot dS}{r^2}$$

$$\text{Or : } dS = 2 \pi r^2 \sin \theta \cdot d\theta$$

d'où on peut écrire :

$$h = \int_0^h J \cos^2 \theta \sin \theta d\theta$$

$$h = \frac{4\pi}{3} J \quad \dots\dots (3)$$

A l'intérieur de la cavité nous aurons donc un champ F, défini comme suit :

$$F = H + \frac{4\pi}{3} J \quad \dots\dots (4)$$

Nous pouvons remarquer qu'il est indépendant du volume de la cavité.

### 3.- Constante diélectrique et polarisabilité des molécules -

Prenons maintenant une molécule particulière. Le champ auquel elle est soumise n'est pas le champ moyen H, mais la somme de ce champ et de celui produit par les autres molécules du diélectrique h. Nous l'avons calculé et il a pour valeur :

$$F = H + \frac{4\pi}{3} J$$

Sous son influence, les charges électriques de la molécule vont se déplacer et lui communiquer un moment m proportionnel à l'intensité de ce champ :

$$m = \alpha F \quad \dots\dots (5)$$

Ce coefficient  $\alpha$ , nous l'appellerons "polarisabilité de la molécule" ; il caractérise en effet son aptitude à se polariser

sous l'action du champ dans lequel elle est plongée.

Dans un volume fini, tous les moments élémentaires des molécules s'ajoutent et, si un  $\text{cm}^3$  de diélectrique contient  $n$  molécules, le moment résultant aura pour expression :  $n \propto F$ . Ce moment, nous l'avons déjà rencontré lorsque nous avons parlé d' "Intensité de polarisation", et nous pouvons relier ces deux modes de représentation du diélectrique en écrivant la formule fondamentale suivante :

$$J = n \propto F \quad \dots (6)$$

En explicitant  $J$  et  $F$  d'après les relations (2) et (4), il vient :

$$\frac{\xi - 1}{\xi + 2} = \frac{4 \pi}{3} n \propto \quad \dots (7)$$

Nous avons ainsi fait apparaître une relation entre  $\xi$  constante diélectrique et  $\propto$  polarisabilité des molécules d'un diélectrique, ce qui nous laisse entrevoir la possibilité de calculer à priori les propriétés diélectriques à partir des données moléculaires.

Généralisons le raisonnement précédent en l'étendant, non plus à un  $\text{cm}^3$ , mais à une molécule gramme. Soit  $M$  sa masse,  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$  le nombre de molécules qui la composent et  $d$  la masse spécifique, en remplaçant  $n$  par  $N \frac{M}{d}$  on a :

$$\frac{\xi - 1}{\xi + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4 \pi}{3} N \propto \quad \dots (8)$$

La quantité :

$$p = \frac{\xi - 1}{\xi + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad \dots (9)$$

est la "polarisation molaire" d'un diélectrique et est exprimée en

centimètres cubes. Il ne faut pas la confondre avec le vecteur "Intensité de polarisation"  $\mathcal{J}$ , rencontré précédemment ; elle caractérise la déformation de la molécule sous l'action du champ électrique unité.

Cherchons à nous renseigner sur la valeur de  $p$  et émettons enfin l'hypothèse accessoire que les molécules se comportent vis à vis du champ comme de petites sphères métalliques parfaitement conductrices. Un simple calcul montre que le moment induit a pour valeur :

$$m = a^3 F$$

c'est-à-dire égal à  $a^3$ , en appelant "a" le rayon moléculaire. La quantité  $p$  devient alors :

$$p = \frac{4\pi}{3} a^3 N \quad \dots (10)$$

et apparaît comme une quantité particulièrement significative. C'est le nombre de cm<sup>3</sup> de matière conductrice contenu dans une molécule gramme.

### 3.- Désaccord de la théorie et de l'expérience -

L'expérience nous montre qu'il existe deux classes de corps, l'une en parfait accord avec la loi proposée, l'autre pour laquelle cette loi apparaît comme nettement insuffisante. Pour cette seconde catégorie de corps, pour lesquels la constante diélectrique est à l'état liquide supérieur à 3 ou 4, il nous faut chercher autre chose qu'un simple mouvement d'électrons pour cause de la constante diélectrique.

Mais la théorie de MOSSOTTI a permis de faire apparaître pour la molécule gramme un invariant :

$$\frac{\xi - 1}{\xi + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

et nous donne ainsi le moyen de calculer la constante diélectrique  $\xi$  dans n'importe quelle condition expérimentale.

Malheureusement, elle n'est valable que pour les corps de faible pouvoir inducteur et demande pour les autres à être complétée par l'introduction d'une polarisation supplémentaire.

## B) - POLARISATION DIPOLAIRE DE DEBYE -

Pour essayer d'obtenir des résultats plus conformes à la réalité, DEBYE a envisagé le cas d'une polarisation préalable permanente des molécules qui se superpose dans certains corps à la polarisation temporaire de MOSSOTTI.

### 1.- Dipôles permanents -

Supposons qu'à l'état normal, en l'absence de tout champ électrique extérieur, le centre de gravité des charges positives et celui des charges négatives ne coïncident pas dans la molécule. Celle-ci possède un moment électrique permanent, antérieur à l'établissement de tout champ inducteur, et si le diélectrique, vu en gros, ne paraît pas effectivement polarisé, cela tient à ce que l'énergie thermique qui brasse constamment les molécules ne permet pas, aux différents moments élémentaires, de prendre une direction privilégiée. L'établissement d'un champ

extérieur détruit cette symétrie moyenne et oriente dans sa direction un nombre plus ou moins important de dipôles, rendant ainsi perceptible cette polarisation préalable.

Traitions la question par le calcul . En l'absence de champ extérieur, toutes les directions sont également probables pour le moment d'une molécule, de sorte que le nombre de dipôles, dont les axes ont des directions comprises dans un certain angle solide  $d\omega$ , est de la forme  $A d\omega$ , en désignant par  $A$  une constante (voir figure 3).

Etablissons un champ électrique  $F$ . Les dipôles acquièrent une certaine énergie potentielle et, pour un dipôle de moment  $\mu$  incliné d'un angle  $\theta$  sur la direction du champ, l'écart entre l'énergie ainsi acquise et l'énergie moyenne des autres dipôles est :

$$W_1 = - \mu F \cos \theta \quad \dots (11)$$

Le champ tend à orienter les dipôles mais, d'autre part, ils en sont plus ou moins empêchés par l'agitation thermique qui, comme on le sait, communique à chaque molécule une énergie moyenne :

$$W_2 = k T \quad \dots (12)$$

en appelant  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue.

Les directions voisines de celle du champ vont donc être maintenant avantagées aux dépens des autres, et cela, d'autant plus que le rapport des énergies  $\frac{W_1}{W_2}$  sera plus grand en valeur absolue.

Nous pouvons donc, en première approximation, et à condition que ce rapport soit relativement faible, écrire que le nombre des moments dont la direction est comprise dans l'angle  $d\omega$ , au lieu d'être simplement  $A d\omega$ , est maintenant de la forme :

$$dn = A \left( 1 + \frac{\mu F \cos \theta}{k T} \right) d\omega \quad \dots (13)$$

et, comme pour chacun de ces dipôles la projection du moment sur la direction du champ est  $\mu \cos \theta$ , le moment résultant sera pour l'ensemble du diélectrique :

$$\int A \left( 1 + \frac{\mu F \cos \theta}{k T} \right) \mu \cos \theta d\omega$$

L'intégration est immédiate en remplaçant l'angle solide  $d\omega$  par  $2\pi \sin \theta d\theta$  et en posant  $\cos \theta = u$ , l'intégrale s'écrivant alors :

$$\begin{aligned} 2\pi A \mu \int_{-1}^{+1} \left( u + \frac{u^2 \mu F}{k T} \right) du &= \left[ 2\pi A \mu \left( \frac{u^2}{2} + \frac{\mu F}{k T} \cdot \frac{u^3}{3} \right) \right]_{-1}^{+1} \\ &= \frac{4\pi}{3} A \frac{\mu^2 F}{k T} \quad \dots (14) \end{aligned}$$

Le coefficient A est, d'autre part, donné en fonction du nombre total de dipôles, par l'intégration de  $dn$  (13).

$$\begin{aligned} n &= \int A \left( 1 + \frac{\mu F \cos \theta}{k T} \right) d\omega = 2\pi A \int_{-1}^{+1} \left( u + \frac{\mu F}{k T} \cdot \frac{u}{2} \right) du \\ n &= 4\pi A \quad \dots (15) \end{aligned}$$

Le rapport entre le moment réel du diélectrique et le moment qu'il aurait si tous les dipôles étaient parallèles au champ est donc :

$$\frac{\frac{4\pi}{3} A \frac{\mu^2 F}{k T}}{4\pi A} = \frac{\mu^2 F}{3 k T}$$

Ainsi, le fait que dans certaines molécules les charges positives et les charges négatives n'ont pas le même centre de gravité, entraîne pour ces corps, lorsqu'on les place dans un champ électrique, une polarisation moyenne supplémentaire qui s'ajoute à la polarisation électronique déjà étudiée.

Ces deux polarisations ajoutent leurs effets et sont toutes deux proportionnelles au champ ; soumise à un champ  $F$ , une molécule qui, dans la théorie primitive possédait un moment  $\alpha F$ , acquiert cette fois un moment  $(\alpha + \frac{\mu^2}{3 k T}) F$  et, généralisant la formule de MOSSOTTI, nous obtenons ainsi pour la polarisation molaire la formule de "DEBYE" :

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4 \pi}{3} N \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3 k T} \right) \dots (16)$$

Cette expression de  $P$  peut se mettre sous la forme :

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = R + \frac{B}{T}$$

en posant :

$$R = \frac{4 \pi N \alpha}{3} \quad \text{et} \quad B = \frac{4 \pi N \mu^2}{9 k}$$

de sorte que la polarisation molaire doit varier linéairement en fonction de  $\frac{1}{T}$ . L'ordonnée à l'origine  $R$  de la droite ainsi obtenue, correspond à l'indice optique du corps étudié, et c'est pourquoi nous l'appellerons désormais "Réfraction molaire". Quant au coefficient  $B$ , une fois déterminé par l'expérience, il permet de calculer pour chaque corps la valeur du moment électrique permanent caractéristique de la molécule ; en remplaçant  $N$  par  $6,06 \cdot 10^{23}$  et  $k$  par  $1,37 \cdot 10^{-16}$ , on tire, en effet, des relations précédentes :

$$\mu = 1,28 \sqrt{B} \cdot 10^{-19} \quad \text{u e s} \quad \text{c g s}$$

## 2.- Dispersion électrique en courant alternatif - théorie de DEBYE (1) -

### a) Généralités -

Dans tout cet exposé, nous n'avons pas fait intervenir le facteur temps dans l'orientation des dipôles et nous avons supposé implicitement que les mesures se faisaient en courant continu.

Examinons maintenant le cas où un diélectrique polaire est soumis à des fréquences de plus en plus élevées : il arrivera un moment où les dipôles n'auront plus le temps de s'orienter dans le champ. Nous pouvons alors tracer une courbe de dispersion précisant comment la constante diélectrique  $\epsilon$  varie en fonction de la fréquence et suivant quelle loi elle passe de la valeur  $\epsilon_0$  mesurée en courant continu à la valeur  $\epsilon_\infty$  qu'elle possède dans l'infrarouge.

En même temps que la dispersion, apparaît d'ailleurs une absorption dont nous comprenons aisément le mécanisme : sous l'effet de la viscosité du liquide les molécules tournant dans le champ variable seront retardées par rapport à ce dernier, et, frottant l'une contre l'autre, dégageront de la chaleur : d'où, apparition d'une composante dissipatrice d'énergie.

Ce phénomène dépend, évidemment, de la fréquence : la perte d'énergie par période, nulle en basse fréquence parce que l'orientation se fait sans difficulté, est également nulle pour les fréquences optiques parce que l'orientation n'a plus lieu : elle passe par un maximum pour une fréquence située en plein dans la zone de dispersion.

Considérons un dipôle, et soumettons-le à une force sinusoïdale de valeur maximum  $F$  et de pulsation  $\omega$  . Son

déplacement est en retard sur la force et le déphasage correspondant  $\beta$  est donné par la formule  $\text{tg } \beta = \omega \tau$  dans laquelle  $\tau$  représente une constante caractéristique de ce dipôle, appelée "temps de relaxation".

(Nous pouvons définir  $\tau$  temps de relaxation, comme étant le temps nécessaire pour que les dipôles d'un diélectrique orientés préalablement dans un champ continu reprennent une distribution incohérente due à l'agitation thermique, lorsque le champ est supprimé).

Par ailleurs, le déplacement maximum de ces dipôles, au lieu d'être  $a$ , valeur acquise en courant continu, sera :

$$\frac{a}{\sqrt{1 + \text{tg}^2 \beta}}$$

et pourra être obtenu par la construction géométrique de la figure 4.

On porte le vecteur  $OP = a$  puis l'angle  $POQ = \beta$ . Le déplacement maximum est  $OQ$ . Décomposons-le en deux composantes :

- l'une  $OR$  en phase avec la force :

$$OR = \frac{a}{1 + \text{tg}^2 \beta} = \frac{a}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

- l'autre  $RQ$  en quadrature :

$$RQ = \frac{a \text{tg } \beta}{1 + \text{tg}^2 \beta} = \frac{a \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Ces deux composantes du déplacement représentent la participation

des dipôles à la constante diélectrique de la substance. Si l'on se souvient (théorie de MOSSOTTI) qu'elle comporte déjà une composante électronique  $\epsilon_0 = \epsilon_\infty$  et si on désigne par  $\epsilon_0$  la constante diélectrique en courant continu, on obtient les expressions suivantes :

Constante diélectrique déwattée :

$$\epsilon' = \epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \dots (17)$$

Constante diélectrique wattée :

$$\epsilon'' = \epsilon'' = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \dots (18)$$

Angle de perte :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \dots (19)$$

On remarquera que, lorsque  $\omega$  varie de 0 à  $\infty$ , le point Q parcourt le demi-cercle, depuis P jusqu'en O ; pour la valeur particulière  $\omega = \frac{1}{\tau}$  l'angle  $\beta$  vaut  $45^\circ$  et le point Q se trouve au point le plus bas du cercle.

Il est utile de savoir comment varient, en fonction de la fréquence, les expressions précédentes : pour mieux rassembler sur une courbe les résultats intéressants, portons en abscisses non pas  $\omega\tau$  mais son logarithme (Fig.5).

b) Constante diélectrique déwattée  $\epsilon'$  -

Elle varie de  $\epsilon_\infty$  pour  $\omega = \infty$  à  $\epsilon_0$  pour  $\omega = 0$  ; pour  $\log \omega\tau = 0$ , c'est-à-dire pour une fréquence  $f_m$  égale à  $\frac{1}{2\pi\tau}$ , elle vaut  $\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2}$  (point M).

D'autre part, pour des valeurs égales et opposées de  $\log \omega \tau$ , c'est-à-dire quand on change  $\omega$  en  $\frac{1}{\omega}$ , la quantité  $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$  prend des valeurs dont la somme est égale à  $\epsilon_0$ . La courbe présente donc l'allure d'un S renversé et est symétrique par rapport au point M.

c) Constante diélectrique wattée  $\epsilon''$  -

Elle présente la forme d'une cloche, passe par un maximum  $\epsilon''_m = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2}$  pour la fréquence  $f_m$  déjà définie et prend des valeurs identiques quand on change  $\omega$  en  $\frac{1}{\omega}$  : la courbe est donc symétrique par rapport à l'axe des ordonnées. Son équation en coordonnées semi-logarithmiques est particulièrement simple ; en posant :

$$x = \log \omega \tau = \log \frac{f}{f_m}$$

on a, en effet :

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)e^x}{1 + \exp. 2x} = \epsilon''_m \frac{1}{\frac{e^x + e^{-x}}{2}} = \epsilon''_m \operatorname{sech} x$$

d) Temps de relaxation : Influence de la viscosité -

La rotation d'un dipôle sur lui-même sous l'action d'un champ alternatif peut être assimilée à la rotation d'une sphère de rayon  $a$  se mouvant dans un milieu continu de viscosité  $\eta$  obéissant aux lois macroscopiques de l'écoulement. On introduit alors une constante de frottement donnée par la loi de STOKES

$$\xi = 8 \pi \eta a^3 \dots (20)$$

Appliquons alors un champ  $f$  faisant un angle  $\theta$  avec le moment  $\mu$ . Dans le cas où une molécule n'est soumise

à aucune autre force, on a :

$$\xi \quad \frac{d\theta}{dt} = -\mu f \sin \theta$$

En partant de ces considérations et en remarquant que pour tous les champs existant pratiquement, on a  $\mu f \ll kT$ , DEBYE a obtenu la formule :

$$\tau = \frac{4 \pi \eta a^3}{k T} \quad \dots (21)$$

en émettant les hypothèses suivantes :

- absence d'interaction entre les dipôles,
- un seul processus conduisant à l'équilibre (c'est-à-dire transition au-dessus d'une barrière de potentiel ou rotation avec frottement),
- tous les dipôles ont des positions équivalentes et se comportent en moyenne de la même façon.

e) Influence de la température -

L'expérience montre que la viscosité  $\eta$  varie très rapidement avec la température ; d'une manière plus précise, c'est une fonction exponentielle de l'inverse de la température absolue, c'est-à-dire que si l'on porte  $\frac{1}{T}$  en abscisses et  $\log \eta$  en ordonnées, on obtient une droite dont l'équation peut se mettre sous la forme :

$$\log \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{B}{T}$$

Par ailleurs, nous avons déjà établi les relations :

$$f_m = \frac{1}{2 \pi \tau} \quad \text{et} \quad \tau = A \eta v$$

Entre ces trois équations éliminons  $\eta$  et  $\tau$  ;  
il vient :

$$\log f_m = \log \frac{1}{2\pi A v \eta_0} - \frac{B}{T} = C - \frac{B}{T}$$

ce qui exprime que  $\log f_m$  est une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue.

### c) - EXCEPTIONS RENCONTREES A LA THEORIE DE DEBYE -

#### 1.- Généralités -

En définitive, on trouve peu de diélectriques qui sont conformes exactement à la théorie de DEBYE. Lorsque, pour un diélectrique donné, on compare les courbes expérimentales en fonction de la fréquence pour  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ , avec les courbes théoriques tirées des équations de DEBYE, on remarque des différences : en général, les courbes expérimentales présentent un maximum plus aplati, et la gamme des fréquences, dans laquelle se produit la "dispersion", est nettement plus étalée.

D'un autre côté, la théorie de DEBYE suppose que la variation de la viscosité  $\eta$  est exponentielle en fonction de  $\frac{1}{T}$ . L'examen des courbes expérimentales montre là aussi que ce n'est qu'une approximation. La théorie de DEBYE suppose également que le frottement de rotation qu'oppose le milieu à l'oscillation du moment peut être représenté par la viscosité  $\eta$  telle que nous savons la mesurer. Or, l'étude expérimentale du temps de relaxation des molécules dipolaires escillant dans un champ alternatif a montré que la réalité est beaucoup plus complexe.

C'est pourquoi plusieurs expérimentateurs et théoriciens ont essayé de donner une explication des résultats expérimentaux qui soit plus conforme à la réalité.

Nous allons examiner les théories qu'ont bâties quelques-uns de ceux-ci (FROHLICH et COLE) pour expliquer le mécanisme de la dispersion et des pertes, ainsi que ceux (ANDRADE, GIRARD, ABADIE) qui ont essayé de donner une théorie de la viscosité.

## 2.- Distribution des temps de relaxation -

Supposons que le temps de relaxation ne soit pas unique, mais qu'il existe une infinité de temps de relaxation dont les valeurs sont comprises entre  $\tau_0$  et  $\tau_1$ . Désignons par  $y(\tau) d\tau$  la contribution à la constante diélectrique statique d'un groupe de molécules qui ont des temps de relaxation compris entre  $\tau$  et  $\tau + d\tau$ , la constante diélectrique statique sera donnée par :

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \int_0^\infty y(\tau) d\tau \quad \dots (22)$$

$y(\tau)$  est la fonction de distribution. La fonction de relaxation  $\chi(t)$  sera donnée par la relation :

$$\chi(t) = \int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau}} y(\tau) \frac{d\tau}{\tau}$$

ce qui permet d'écrire, sous forme imaginaire :

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \int_0^\infty \frac{y(\tau) d\tau}{1 - i\omega\tau}$$

et en séparant les parties réelles et les parties imaginaires on a la composante réelle de la constante diélectrique  $\epsilon'$  et la composante imaginaire  $\epsilon''$  :

$$\left. \begin{aligned} \epsilon' - \epsilon_{\infty} &= \int_0^{\infty} \frac{y(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \epsilon'' &= \int_0^{\infty} \frac{y(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{aligned} \right\} \dots (22)$$

FROHLICH (2) émet l'hypothèse que dans un liquide dipolaire, il existe une infinité de positions d'équilibre pour les dipôles, séparées les unes des autres par une infinité de barrières de potentiel  $H$  variant de façon uniforme entre deux valeurs  $H_0$  et  $H_0 + \sqrt[3]{0}$ . Si le nombre de dipôles, par unité de volume, est  $N_0$ , le nombre de dipôles, tel que  $H$  soit compris entre  $H_0 + \sqrt[3]{}$  et  $H_0 + \sqrt[3]{} + d\sqrt[3]{}$ , est  $N_0 = d\sqrt[3]{}/\sqrt[3]{0}$ . FROHLICH trouve alors, pour la fonction  $y(\tau)$  les valeurs :

$$y(\tau) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{kT/\sqrt[3]{0}} \cdot \frac{1}{\tau} \quad \text{pour } \tau_0 \leq \tau < \tau_1 = \tau_0 \exp. \frac{\sqrt[3]{0}}{kT}$$

$$y(\tau) = 0 \quad \text{pour } \tau < \tau_0 \quad \text{ou} \quad \tau_1 < \tau.$$

Cette fonction de distribution dépend de la température. En particulier, la largeur de la courbe en dépend puisque :

$$\frac{\tau_1 - \tau_0}{\tau_0} = \exp. \frac{\sqrt[3]{0}}{kT - 1}$$

et le calcul de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ , que nous ne reproduisons pas à cause de sa grande complexité, montre que ces deux valeurs dépendent de deux paramètres  $\tau_0$  et  $\frac{\sqrt[3]{0}}{kT}$ . Elles remplacent, pour le modèle de diélectrique considéré, les équations de DEBYE pour lesquelles :

$$\frac{\sqrt[3]{0}}{kT} = 0$$

Les courbes représentant  $\xi''$  en fonction de  $\log \frac{\omega}{\omega_m}$  ( $\xi''$  est maximum pour  $\omega = \omega_m$ ) montrent que la courbe présente un sommet de plus en plus aplati et une bande de fréquences de dispersion allant en s'élargissant au fur et à mesure que  $\frac{V_0}{k T}$  augmente.

Cette hypothèse permet, en donnant à  $\tau_1 - \tau_0$  des valeurs choisies, d'approcher quelques courbes expérimentales d'absorption.

FUOSS et KIRKWOOD (3) ont montré qu'il était possible de calculer une distribution du temps de relaxation à partir de résultats expérimentaux donnés. Ils donnent une fonction de distribution, basée sur l'expérience :

$$y(\tau) d\tau = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \alpha \pi}{\cosh (1-\alpha)\tau - \cos \alpha \pi} d\tau \quad \dots (23)$$

Pour  $\alpha = 0,5$ , 95 % du temps de relaxation sont tels que  $0,001 < \frac{\tau}{\tau_0} < 1000$  et pour  $\alpha = 0,75$ , 72 % seulement sont dans la même gamme.

Toutes ces fonctions de distribution se heurtent toujours à la même difficulté, elles n'expliquent pas le fait que la distribution présente une symétrie logarithmique. Elles ne représentent jamais qu'un moyen d'expression des résultats expérimentaux.

### 3.- Théorie de COLE -

COLE (4) a éliminé  $\omega$  dans les équations représentant  $\xi'$  et  $\xi''$  en fonction de  $\omega$  (équations 17 et 18) et a trouvé que  $\xi'$  et  $\xi''$  sont liés par la relation :

$$(\xi' - \xi_\infty)^2 + \xi''^2 - (\xi_0 - \xi_\infty) (\xi' - \xi_\infty) = 0 \quad \dots (24)$$

Dans le plan  $\xi'$ ,  $\xi''$ , cette équation représente un demi-cercle, centré sur l'axe des  $\xi'$ , chacun des points de ce demi-cercle correspondant à une valeur de la fréquence. Ce demi-cercle coupe l'axe des  $\xi'$  en deux points qui sont respectivement  $\xi_0$  pour  $\omega = 0$  (constante diélectrique statique) et  $\xi_\infty$  pour  $\omega$  très grand (infrarouge lointain).

COLE a donc essayé de construire ce demi-cercle d'après les résultats de  $\xi'$  et  $\xi''$  donnés dans la littérature et a trouvé que, pratiquement, bien peu de corps satisfont à cette hypothèse ; mais il a remarqué que, dans tous les cas, les valeurs mesurées de  $\xi'$  et  $\xi''$  se situent, non pas sur un demi-cercle, mais sur un arc de cercle dont le centre se situerait en-dessous de l'axe des  $\xi'$  et que l'on peut définir par l'angle  $\alpha$  que fait le rayon porté depuis le point  $\xi_\infty$  sur l'axe des  $\xi'$  avec cet axe.

Pratiquement, un diélectrique pour lequel on trouverait un demi cercle, obéirait à la loi de DEBYE et serait défini par un seul temps de relaxation bien déterminé ; à un arc de cercle, correspond une forme déterminée de la loi de relaxation  $y(\tau)$  et pour un diélectrique rentrant dans cette catégorie, on trouve pour  $\xi''$  une courbe en cloche plus élargie que celle prévue par la théorie.

COLE a exprimé ces résultats sous une forme analytique et a montré que les expressions de  $\xi'$  et  $\xi''$  deviennent, en posant  $x = \log_e (\omega\tau_0)$

$$\left. \begin{aligned} \xi' - \xi_\infty &= \frac{1}{2} (\xi_0 - \xi_\infty) \left[ 1 + \frac{\sinh (1 - \alpha) x}{\cosh (1 - \alpha) x + \cos \frac{1}{2} \alpha \pi} \right] \\ \xi'' &= \frac{\frac{1}{2} (\xi_0 - \xi_\infty) \cos \frac{1}{2} \alpha \pi}{\cosh (1 - \alpha) x + \sin \frac{1}{2} \alpha \pi} \end{aligned} \right\} \dots (25)$$

Ces équations deviennent les équations de DEBYE pour  $\alpha = 0$ . Pour  $\alpha > 0$  la bande de dispersion devient plus large et le maximum de  $\xi''$  pour  $\omega = \frac{1}{\tau_0}$  diminue.

#### 4.- Théories de la viscosité -

Divers auteurs ont essayé d'expliquer la viscosité des liquides d'après la théorie cinétique des gaz. C'est ainsi que VAN DER WAALS Jr. (5) a discuté les divers mécanismes possibles :

- Transfert instantané du moment, lors du choc.
- Effet d'orientation des molécules dipolaires dans la formation de ce qu'il appelle "streaks" (bandes, essaims).
- Formation de groupes sphériques, allongés en ellipses, lorsque le liquide est en mouvement.

D'après lui, seules les forces de collision sont le facteur important, et il dérive une formule compliquée :

$$\eta = \frac{8\sqrt{\pi}}{15} n^2 \sigma^4 m^{1/2} k^{1/2} \frac{v}{v-b} T^{1/2} \exp. \frac{-\xi}{R T}$$

( $\sigma$  = diamètre de la molécule,  $m$  = masse,  $n$  = nombre de mol/cm<sup>2</sup>,  $k$  = constante de BOLTZMAN,  $\xi$  = différence entre la quantité d'énergie moyenne de la molécule et celle qu'elle possède au moment du choc). Comme il attribue au terme exponentiel une influence négligeable, il en déduit que  $\eta$  doit être proportionnel à  $T^{1/2}$ , et attribue le manque d'accord avec l'expérience au fait que la viscosité est mesurée à pression constante et non à volume constant.

Léon BRILLOUIN (6) a également donné une théorie de la viscosité dont l'idée directrice est que le choc des molécules augmente l'onde élastique, produisant une perturbation dans la position des molécules voisines. Il en déduit une formule dans laquelle  $\eta$  dépend seulement du volume spécifique.

Ces deux théories sont contredites par les mesures de P.W. BRIDGMAN (7) sur les variations de la viscosité avec la pression, qui peuvent être comparées à des mesures en fonction de la température à volume constant. Il trouve expérimentalement que :

$$\frac{1}{\eta} \left( \frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_v$$

est toujours négatif alors que d'après Van der WAALS, il doit être positif.

Mais BRIDGMAN établit également que  $\eta$  n'est pas, même approximativement, fonction du volume seul. C'est ainsi que des mesures de viscosité de l'alcool isoamylique à 30° et 75°, en maintenant le volume constant, ont un rapport qui varie de 2,5 à basse pression à 6,6 à haute pression. Ce qui réfute la théorie de L. BRILLOUIN. La règle générale est que  $\eta$  diminue lorsque T et P augmentent.

ANDRADE (8) considère un liquide mobile dans une couche plane, parallèle à une autre couche et possédant un gradient de vitesse dans une direction normale à la couche. Il pense que la viscosité est due à une communication de moment de couche à couche, comme dans la théorie de la viscosité des gaz de MAXWELL, mais qui serait due, non pas à un déplacement de la position d'équilibre des molécules d'une couche à l'autre, mais à une association temporaire qui prendrait place à la périphérie des molécules situées dans des couches adjacentes ; ceci serait dû à leur grande amplitude de vibration.

Il considère donc, en première approximation, que les molécules se comportent comme si, revenant chacune dans sa couche originale, elles exécutaient dans celle-ci des vibrations autour d'une position d'équilibre, cette position variant lentement dans le temps. Il apporte à l'appui de sa théorie des mesures du coefficient de diffusion dans le plomb liquide, faites grâce au Thorium radioactif (9) donnant à ce coefficient de diffusion une valeur de  $2,2 \text{ cm}^2/\text{jour}$  ou  $5,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$

ANDRADE (10) considère également que la viscosité est une fonction de la température absolue  $T$  et du volume spécifique  $v$  du liquide. Il établit ainsi une formule reliant la variation de  $\eta$  à ces paramètres :

$$\eta v^{1/3} = A \exp. \frac{-c}{vT}$$

dans laquelle  $A$  et  $c$  sont des constantes établies expérimentalement.

#### 5.- Viscosité macroscopique et viscosité microscopique -

La théorie de DEBYE, qui fait intervenir un frottement de rotation, admet que la résistance  $\eta$ , opposée par un milieu liquide aux oscillations d'une particule matérielle, est représentée par la viscosité telle que nous savons la mesurer.

P. GIRARD et P. ABADIE (11) ont montré que le phénomène est beaucoup plus complexe : d'après eux, la résistance  $\eta$ , que le liquide oppose aux oscillations de la molécule, ne se confond avec la viscosité mesurable du liquide (viscosité macroscopique) que si le volume de la molécule (supposée sphérique) est suffisamment grand. Ils sont arrivés à la suite d'une expérimentation systématique à la conclusion que dans l'expression :

$$\tau = \frac{4 \pi \eta a^3}{k T}$$

le terme  $\eta$  pouvait aussi bien représenter, suivant la dimension et aussi la forme des molécules polaires, tantôt une viscosité qui nous est familière et que nous savons mesurer, tantôt une viscosité entièrement différente.

#### 6.- Coefficient complexe de viscosité -

GEMANT (12) a émis l'hypothèse que dans l'expression de  $\tau$  en fonction de la viscosité, le terme  $\eta$  peut être une expression complexe qui serait de la forme :

$$\eta = \eta_0 (i \omega)^{-\alpha}$$

On peut, à l'aide de cette hypothèse, expliquer certains phénomènes expérimentaux, mais elle fait appel à un concept qu'il est difficile de définir autrement qu'en termes mathématiques (13)

o

o o

REFERENCES DU CHAPITRE I -  
-----

- (1) - P. DEBYE,  
Polar Molecules (Chemical Catalogue Company, New-York, 1929).
- (2) - H. FROHLICH,  
"Theory of dielectrics" Clarendon Press, Oxford (G.B.) 1949.
- (3) - F. FUOSS et J.G. KIRKWOOD  
J. Am. Chem. Soc. 63, 335 (1941).
- (4) - K.S. COLE et R.H. COLE  
"Dispersion and Absorption in Dielectrics"  
J. of. Chem. Phys. 9, p. 341-51, Avril 1941.
- (5) - J.D. Van der WAALS Jr.  
"Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam"  
Proceedings, xxi, n° 5, 1918; n° 10, 1919.
- (6) - Léon BRILLOUIN  
Journal de Physique, iii, p. 326, (1922).
- (7) - P.W. BRIDGMAN  
"The Physics of High Pressure" London 1931.
- (8) - C. ANDRADE  
"A theory of the Viscosity of Liquids" part I, Phil. Mag., 57  
vol. 17, n° 112, p. 497-511, (Supp. Fév. 1934).
- (9) - J. GROH et G. Van HEVESEZ  
Ann. der Phys., lxxiii, p. 85 (1920).
- (10) - C. ANDRADE  
"A theory of the Viscosity of Liquids, part.II, id., p. 698-  
732.
- (11) - P. GIRARD et P. ABADIE  
J. Chim. Phys., 44, 313-20 (1947).
- (12) - A. GEMANT  
Physics 7, 311 (1936).
- (13) - cf. K.S. COLE et R.H. COLE  
(déjà cité, page 351).



### III. - C H A P I T R E II

## E T U D E E X P E R I M E N T A L E D E S P L A S T I F I A N T S

- o -

### - INTRODUCTION -

Comme nous l'avons déjà dit, nous ne nous sommes intéressés qu'aux plastifiants de la classe des diesters lourds, et plus particulièrement aux diesters de l'acide O-phthalique, ainsi qu'à ceux de deux diacides aliphatiques, les acides adipique et sébacique, avec les alcools suivants : éthanol, N-butanol, N-heptanol et éthyl-2-hexanol.

Au total, nous avons étudié les plastifiants suivants :

- di-éthyl-2-hexyl-phtalate (D.O.P.)
- di-heptyl-phtalate (D.H.P.)
- di-butyl-phtalate (D.B.P.)
- di-éthyl-phtalate (D.E.P.)
- di-éthyl-2-hexyl-adipate (D.O.A.)
- di-éthyl-2-hexyl-sébaçate (D.O.S)

sur lesquels nous avons fait des mesures d'angle de perte et de constante diélectrique dans la gamme des fréquences comprises

entre 50 KHz et 9 MHz.

Cependant, nous nous sommes attardés plus longuement sur quatre de ces plastifiants, les plus utilisés d'ailleurs (D.O.P., D.H.P., D.B.P., D.O.A.), sur lesquels nous avons fait des mesures de viscosités mécaniques. C'est sur les mesures conduites sur ces quatre produits que nous avons vérifié les données des théories de polarisation dipolaire construites par DEBYE d'abord, puis par COLE ensuite, et nous verrons que la théorie simplifiée qu'a émise DEBYE est pratiquement entièrement vérifiée par les résultats expérimentaux aux basses températures.

## B) DONNEES EXPERIMENTALES -

### 1.- Conductibilité en courant continu -

Lorsque nous étudions le comportement de ces plastifiants en courant continu, nous nous trouvons en présence d'isolants, qui, tout en ne suivant pas les lois des résistances (loi d'OHM) - car ce sont plutôt des semi-conducteurs liquides - peuvent cependant être assimilés à des résistances.

Nous donnerons seulement quelques données expérimentales et nous nous limiterons au cas du D.O.P., tous les autres produits pouvant lui être comparés, à un terme correctif près.

Le D.O.P. présente une résistivité très grande : dans des conditions expérimentales bien précises (épaisseur du film liquide 0,1 centimètre, tension appliquée 100 volts, soit un gradient de 1000 volts/cm, température 20° C), une étude statistique qui porte sur 140 échantillons de même provenance, mais pris à des dates différentes, nous a donné une résistivité moyenne de  $2 \cdot 10^{12} \Omega / \text{cm/cm}^2$ . Nous nous

trouvons donc bien en présence d'un isolant et cette faible conductibilité rencontrée doit être due, selon J.L. ECK (1), à la présence, au sein du liquide, en plus d'impuretés telles que l'eau, et de traces (quelques millimoles seulement) d'acidité, ou de groupements OH, de groupes de molécules porteurs d'une charge électrique positive ou négative.

## 2.- Influence de la fréquence et de la température sur $t_g \delta$ , $\xi'$ et $\xi''$ -

Si maintenant, on applique une tension alternative de fréquence croissante, on remarque la succession de deux phénomènes bien visibles sur la courbe de  $t_g \delta$  fonction de la fréquence de la figure 6 (courbe faite à la température ambiante) et dont nous donnons les valeurs dans le tableau 1 suivant. (Ces résultats sont dus à l'amabilité de la maison FERISOL. Toutes ces mesures ont été faites sur un Q-mètre FERISOL, en utilisant, pour la partie dont les fréquences sont supérieures à 50 KHz, le générateur interne, et pour celles dont les fréquences sont inférieures à 50 KHz un générateur extérieur couplé au Q-mètre par un transformateur et une impédance de 300 ohms).

TABLEAU I

Variations de la  $t_g \delta$  en fonction de la fréquence

| Fréquence :    |               |               |               |             |               |             |  |
|----------------|---------------|---------------|---------------|-------------|---------------|-------------|--|
| 950 Hz         | 21,5 KHz      | 50,5 KHz      | 312 KHz       | 1 MHz       | 5 MHz         | 10 MHz      |  |
| $t_g \delta$ : |               |               |               |             |               |             |  |
| $7.10^{-3}$    | $3,8.10^{-3}$ | $6,5.10^{-4}$ | $2,5.10^{-3}$ | $1.10^{-2}$ | $4,5.10^{-2}$ | $1.10^{-1}$ |  |

Jusqu'à quelques dizaines de milliers de cycles/seconde, les pertes diélectriques sont à peu près constantes et dues à la conductibilité. Leur valeur se calcule aisément en fonction de la fréquence, si l'on considère que nous nous trouvons en présence d'une capacité pure C, et en représentant la conductibilité par une résistance parallèle R, par la formule :

$$t_g \delta = \frac{1}{R C \omega} \quad (\text{avec } \omega = 2\pi f)$$

Cette composante diminue très rapidement, les ions ne pouvant plus se transporter d'une électrode à l'autre dans le court espace d'un cycle. Aussi voit-on, pour certains échantillons, tel celui qui a servi à faire la courbe citée, la  $tg \delta$  tomber, pour une fréquence voisine de 50 KHz, à environ  $3 \cdot 10^{-4}$ . Puis, à cette fréquence, l'angle de perte monte d'une façon exponentielle avec le log. de la fréquence pour atteindre, à 10 MHz, la valeur de 0,1. On semble donc se trouver en présence d'un minimum qui serait caractéristique d'une absence de phénomène : les pertes par conductibilité n'existent plus, et l'absorption DEBYE n'est pas encore apparue.

Que se serait-il passé si nous avions exploré la région située au-delà de cette fréquence ? La théorie de DEBYE nous dit que l'absorption diélectrique due à la polarisation des dipôles permanents que comportent ces diesters passe par un maximum pour une fréquence située au milieu de la bande de dispersion. Nous pouvons donc prévoir que, dans ces conditions expérimentales, la  $tg \delta$  serait passée par un maximum, puis aurait décliné d'une façon d'ailleurs symétrique à la croissance et serait redevenue voisine de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$ , valeur qu'elle possède avant d'aborder la gamme des fréquences dans laquelle se produisent la dispersion et l'absorption.

Mais les mesures en haute fréquence présentant de grandes difficultés (une fréquence de 10 MHz représente une longueur d'onde

de 30 mètres) nous avons arrêté nos mesures à ces fréquences, ne possédant pas l'appareillage nécessaire.

La théorie de DEBYE nous dit que le temps de relaxation  $\tau$ , (équation 21), est proportionnel à la viscosité  $\eta$ , au cube du rayon du dipôle  $a^3$  et à l'inverse de la température absolue (voir partie théorique). Nous voyons donc que, si nous ne pouvons pas changer la grandeur du dipôle, nous pouvons faire varier la viscosité et la température, et, en particulier, augmenter  $\eta$  en diminuant la température. De ce fait, la fréquence à laquelle nous trouverons le maximum d'absorption qui est reliée à  $\tau$  par la formule  $f_m = \frac{1}{2\pi\tau}$  diminuera et deviendra alors plus facilement accessible.

Nous avons donc étudié l'influence simultanée de la fréquence et de la température sur  $\text{tg } \delta$  et  $\epsilon$  (constante diélectrique) entre les fréquences 50 KHz et 9 MHz pour des températures allant de l'ambiante à  $-90^\circ \text{ C}$ . A partir de ces données, nous avons calculé la composante wattée, ou partie imaginaire  $\epsilon''$ , et la composante déwattée, partie réelle  $\epsilon'$  de la constante diélectrique en appliquant les formules :

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

$$\epsilon^2 = \epsilon'^2 + \epsilon''^2$$

Dans les tableaux suivants, nous donnerons les différentes valeurs de  $\text{tg } \delta$  mesuré et de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  calculés à plusieurs fréquences et à différentes températures, pour les diesters plastifiants suivants :

|   |                     |         |         |      |         |
|---|---------------------|---------|---------|------|---------|
| - | htalate de di-octyl | tableau | 2 à 4,  | fig. | 7 à 12  |
| - | " di-heptyl         | "       | 5 à 7   | "    | 13 à 15 |
| - | " di-butyl          | "       | 8 à 10  | "    | 16 à 21 |
| - | " di-éthyl          | "       | 11 à 13 | "    | 22 à 24 |

- Adipate de di-octyl      tableau 14 à 16    fig. 25 à 27
- Sébaçate de di-octyl      "      17 à 19      "      28 à 30

Nous avons représenté ces résultats sous forme de courbes, et à chacun de ces plastifiants correspondent trois courbes pour la variation de ces trois valeurs ( $t_g$ ,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ ), à fréquences fixes, en fonction de la température (Lignes d'isofréquences). Nous avons, en plus, représenté ces trois grandeurs sous forme de lignes isothermes, en fonction de la fréquence, pour le D.O.P. et le D.B.P.

.../..





Tableau 3

 $\epsilon'$  pour Di-Octyl-Phthalate

| Températures<br>Fréquences | 23°  | 10°  | 5°   | -6°  | -15° | -23° | -32° | -39° | -40° | -48° | -57° | -61° | -67° |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                            |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 50 KHz                     | 4.53 | 4.92 | 4.93 | 5.02 | 5.25 | 5.35 | 5.20 | 4.82 | 4.88 | 3.24 | 2.98 | 2.97 | 2.81 |
| 80 -                       | 4.43 | 4.71 | 4.81 | 4.99 | 5.12 | 5.19 | 4.64 | 4.32 | 4.05 | 3.13 | 2.93 | 2.91 | 2.71 |
| 140 -                      | 4.30 | 4.80 | 4.87 | 5.03 | 5.11 | 5.15 | 5.02 | 4.90 | 3.82 | 3.13 | 2.98 | 2.97 | 2.84 |
| 250 -                      | 4.28 | 4.54 | 4.56 | 4.77 | 4.81 | 4.53 | 3.13 | 3.28 | 3.05 | 2.83 | 2.7  | 2.72 | 2.61 |
| 460 -                      | 4.41 | 4.62 | 4.67 | 4.83 | 4.72 | 4.25 | 3    | 3.21 | 2.94 | 2.85 | 2.77 | 2.75 | 2.74 |
| 740 -                      | 4.45 | 4.69 | 4.79 | 4.89 | 4.58 | 3.53 |      | 3.11 | 3.0  | 2.87 | 2.71 | 2.69 | 2.66 |
| 1,3 MHz                    | 4.66 | 4.95 | 4.97 | 4.95 | 4.91 | 3.25 | 2.79 | 2.82 | 3.15 | 2.97 | 2.79 | 2.76 | 2.74 |
| 2 -                        | 4.4  | 4.52 | 4.62 | 4.41 | 3.73 | 2.87 | 2.89 | 2.94 | 2.8  | 2.72 | 2.68 | 2.67 | 2.65 |
| 3 -                        | 4.62 | 4.86 | 4.76 | 4.47 | 3.29 | 2.8  | 2.94 | 2.96 | 2.97 | 2.86 | 2.82 | 2.79 | 2.79 |
| 6 -                        | 4.55 | 4.58 | 4.40 | 3.25 | 2.77 | 2.52 | 2.39 | 2.82 | 2.81 | 2.73 | 2.62 | 2.68 | 2.68 |
| 9 -                        | 4.64 | 4.91 | 4.46 | 3.38 | 2.77 | 2.69 | 2.64 | 3.05 | 2.99 | 2.98 | 2.84 | 2.81 | 2.87 |



Tableau 4.

 $\epsilon''$  pour Di-Octyl - Phtalate

| Températures<br>Fréquences | 23°   | 10°   | 5°    | -6°   | -15°  | -23° | -32° | -39°  | -40°  | -48° | -57°  | -61°  | -67°  |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
|                            |       |       |       |       |       |      |      |       |       |      |       |       |       |
| 50. KHz                    | 0.010 | 0.013 | 0.020 | 0.036 | 0.10  | 0.25 | 1.02 | 2.22  | 2.16  | 1.45 | 0.87  | 0.70  | 0.40  |
| 80 -                       | 0.012 | 0.017 | 0.020 | 0.048 | 0.156 | 0.37 | 1.3  | 1.88  | 1.82  | 1.18 | 0.65  | 0.51  | 0.31  |
| 140 -                      | 0.012 | 0.019 | 0.030 | 0.078 | 0.264 | 0.67 | 1.95 | 2.17  | 1.7   | 0.88 | 0.45  | 0.34  | 0.22  |
| 250 -                      | 0.013 | 0.030 | 0.045 | 0.120 | 0.41  | 0.95 | 1.56 | 1.32  | 1.28  | 0.64 | 0.30  | 0.23  | 0.16  |
| 460 -                      | 0.020 | 0.060 | 0.080 | 0.240 | 0.70  | 1.33 | 1.3  | 1.03  | 1.07  | 0.46 | 0.22  | 0.12  | 0.11  |
| 740 -                      | 0.027 | 0.080 | 0.125 | 0.38  | 1.03  | 1.48 |      | 0.84  | 0.72  | 0.37 | 0.18  | 0.098 | 0.097 |
| 1,3 MHz                    | 0.050 | 0.128 | 0.238 | 0.7   | 1.38  | 1.54 | 0.9  | 0.55  | 0.56  | 0.28 | 0.145 | 0.105 | 0.076 |
| 2 -                        | 0.080 | 0.189 | 0.340 | 0.97  | 1.79  | 1.23 | 0.78 | 0.485 | 0.408 | 0.21 | 0.117 | 0.09  | 0.067 |
| 3 -                        | 0.120 | 0.336 | 0.5   | 1.25  | 1.41  | 1.16 | 0.61 | 0.37  | 0.34  | 0.20 | 0.10  | 0.083 | 0.064 |
| 6 -                        | 0.270 | 0.664 | 0.95  | 1.67  | 1.29  | 0.8  | 0.43 | 0.30  | 0.25  | 0.15 | 0.09  | 0.073 | 0.073 |
| 9 -                        |       | 1.11  | 1.43  | 1.72  | 1.18  | 0.7  | 0.38 | 0.27  | 0.23  | 0.15 | 0.089 | 0.076 | 0.13  |



Tableau 6

 $\varepsilon'$  pour Di - Heptyl - Phtalate

| Températures<br>Fréquences | 18°  | -1°  | -22° | -35° | -44° | -51° | -60° | -66° | -71° |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 50 KHz                     | 4.58 | 4.84 | 5.2  | 5.42 | 5.51 | 5.13 | 3.3  | 2.87 | 2.73 |
| 80 -                       | 4.56 | 4.86 | 5.19 | 5.42 | 5.34 | 4.55 | 2.88 | 2.76 | 2.62 |
| 140 -                      | 4.60 | 4.94 | 5.29 | 5.42 | 5.12 | 4.03 | 2.89 | 2.76 | 2.66 |
| 250 -                      | 4.59 | 4.90 | 5.30 | 5.35 | 4.62 | 3.38 | 2.75 | 2.56 | 2.51 |
| 460 -                      | 4.62 | 4.87 | 5.26 | 5.10 | 3.88 | 3.09 | 2.68 | 2.56 | 2.52 |
| 740 -                      | 4.56 | 4.86 | 5.17 | 4.72 | 3.33 | 2.82 | 2.51 | 2.43 | 2.41 |
| 1,3 MHz                    | 4.57 | 4.83 | 5.02 | 3.96 | 3.11 | 2.69 | 2.52 | 2.37 | 2.43 |
| 3 -                        | 5.22 | 4.96 | 4.67 | 3.22 | 2.87 | 2.53 | 2.52 | 2.40 | 2.40 |
| 6 -                        | 4.85 | 5.05 | 3.89 | 2.91 | 2.71 | 2.60 | 2.47 | 2.44 | 2.39 |
| 9 -                        | 5.30 | 5.52 | 3.71 | 2.92 | 2.79 | 2.62 | 2.54 | 2.45 | 2.48 |



Tableau 7

 $\varepsilon''$  pour Di-Heptyl-Phthalate

| Températures<br>Fréquences |  | 18°   | -1°   | -22°  | -35°  | -44°  | -51°  | -60°  | -66°  | -71°  |
|----------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 50 KHz                     |  | 0.004 | 0.007 | 0.035 | 0.131 | 0.567 | 1.39  | 1.065 | 0.660 | 0.401 |
| 80 -                       |  | 0.004 | 0.007 | 0.050 | 0.198 | 0.844 | 1.52  | 1.014 | 0.588 | 0.393 |
| 140 -                      |  |       | 0.008 | 0.078 | 0.344 | 1.18  | 1.55  | 0.823 | 0.422 | 0.286 |
| 250 -                      |  | 0.005 | 0.015 | 0.142 | 0.615 | 1.48  | 1.42  | 0.619 | 0.368 | 0.250 |
| 460 -                      |  | 0.010 | 0.030 | 0.226 | 1.020 | 1.55  | 1.16  | 0.516 | 0.289 | 0.203 |
| 740 -                      |  | 0.015 | 0.051 | 0.413 | 1.30  | 1.76  | 0.987 | 0.439 | 0.255 | 0.181 |
| 1,3 MHz                    |  | 0.038 | 0.080 | 0.703 | 1.50  | 1.32  | 0.780 | 0.358 | 0.211 | 0.147 |
| 3 -                        |  | 0.055 | 0.218 | 1.186 | 1.42  | 0.98  | 0.530 | 0.259 | 0.158 | 0.114 |
| 6 -                        |  | 0.130 | 0.469 | 1.634 | 1.16  | 0.77  | 0.424 | 0.212 | 0.146 | 0.101 |
| 9 -                        |  | 0.167 | 0.828 | 1.632 | 1.1   | 0.72  | 0.372 | 0.201 | 0.133 | 0.094 |



Tableau 8

Tg.  $\delta$  pour Di-Butyl- Phtalate

| Températures<br>Fréquences | 16° 5          | 6°             | -19°           | -28°           | -41°           | -49°           | -57°           | -63°          | -68°           | -73°           |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|
|                            |                |                |                |                |                |                |                |               |                |                |
| 50 KHz                     | 2.07 $10^{-3}$ | 1.53 $10^{-3}$ | 3.6 $10^{-3}$  | 4.13 $10^{-3}$ | 2.33 $10^{-2}$ | 1.03 $10^{-1}$ | 4.03 $10^{-1}$ | 4.6 $10^{-1}$ | 3.05 $10^{-1}$ | 2.04 $10^{-1}$ |
| 80 -                       | 1.6 -          | 1.29 -         | 2.58 -         | 6.6 -          | 3.5 -          | 1.5 -          | 4.62 -         | 4.1 -         | 2.9 -          | 1.85 -         |
| 140 -                      | 4 $10^{-4}$    | 7.7 $10^{-4}$  | 3.35 -         | 9.8 -          | 6.6 -          | 2.25 -         | 4.5 -          | 3.7 -         | 2.3 -          | 1.6 -          |
| 250 -                      | 5.9 -          | 9.55 -         | 6.8 -          | 1.75 $10^{-2}$ | 1.14 $10^{-1}$ | 3.6 -          | 5.5 -          | 3.25 -        | 2.02 -         | 1.42 -         |
| 460 -                      | 1.17 $10^{-3}$ | 1.77 $10^{-3}$ | 3.43 -         | 3.1 -          | 2.08 -         | 4.85 -         | 4 -            | 2.6 -         | 1.57 -         | 1.18 -         |
| 740 -                      | 1.78 -         | 2.58 -         | 1.82 $10^{-2}$ | 4.95 -         | 2.94 -         | 5 -            | 3.7 -          | 3.3 -         | 1.36 -         | 1.13 -         |
| 1,3 MHz                    | 2.47 -         | 4.42 -         | 3.7 -          | 8.6 -          | 4.2 -          | 4.84 -         | 3.25 -         | 1.9 -         | 1.65 -         | 9.65 $10^{-2}$ |
| 3 -                        | 6.6 -          | 1.12 $10^{-2}$ | 8.8 -          | 1.84 $10^{-1}$ | 4.9 -          | 4.65 -         | 2.4 -          | 1.38 -        | 9.3 $10^{-2}$  | 6.4 -          |
| 6 -                        | 1.36 $10^{-2}$ | 2.3 -          | 1.85 $10^{-1}$ | 3.5 -          | 5.2 -          | 3.52 -         | 1.9 -          | 1.18 -        | 7.55 -         | 6.65 -         |
| 9 -                        | 2.32 -         | 3.9 -          | 3.86 -         | 5 -            | 5.32 -         | 2.96 -         | 1.97 -         | 1.1 -         | 7.5 -          | 6.5 -          |



Tableau 9

 $\epsilon''$  pour Di - Butyl - Phtalate

| Températures<br>Fréquences |     | 16°5 | 6°   | -19° | -28°  | -41° | -49° | -57° | -63° | -68° | -73° |
|----------------------------|-----|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 50                         | KHz | 6.79 | 5.85 | 6.88 | 10.00 | 8.44 | 7.04 | 5.38 | 3.86 | 3.31 | 2.97 |
| 80                         | -   | 6.29 | 5.86 | 6.82 | 10.02 | 8.88 | 6.97 | 4.59 | 3.72 | 3.02 | 2.89 |
| 140                        | -   | 6.35 | 5.88 | 6.87 | 10.07 | 8.37 | 6.66 | 4.26 | 3.41 | 3.07 | 2.93 |
| 250                        | -   | 6.28 | 5.94 | 6.88 | 10.14 | 7.19 | 5.81 | 3.44 | 3.15 | 2.88 | 2.86 |
| 460                        | -   | 6.25 | 5.92 | 6.86 | 10.12 | 7.7  | 4.58 | 3.41 | 3.10 | 2.88 | 2.84 |
| 740                        | -   | 6.29 | 5.93 | 6.85 | 9.94  | 6.99 | 4.05 | 3.19 | 2.81 | 2.79 | 2.67 |
| 1.3                        | MHz | 6.34 | 5.93 | 6.75 | 10.0  | 5.76 | 3.63 | 3.06 | 2.83 | 2.74 | 2.73 |
| 3                          | -   | 6.39 | 6.03 | 6.90 | 9.64  | 4.53 | 3.67 | 2.86 | 2.83 | 2.66 | 2.62 |
| 6                          | -   | 6.86 | 6.53 | 7.16 | 9.56  | 3.97 | 3.01 | 2.92 | 2.83 | 2.83 | 2.71 |
| 9                          | -   | 7.68 | 7.42 | 7.38 | 8.94  | 3.74 | 3.09 | 3.02 | 2.69 | 2.75 | 2.72 |



Tableau 10

 $\varepsilon''$  pour Di - Butyl - Phtalate

| Températures<br>Fréquences |  | 16° 5 | 6°    | -19°  | -28°  | -41°  | -49°  | -57°  | -63°  | -68°  | -73°  |
|----------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 50 KHz                     |  | 0.014 | 0.009 | 0.025 | 0.041 | 0.196 | 0.725 | 2.168 | 1.775 | 1.010 | 0.606 |
| 80 -                       |  | 0.010 | 0.007 | 0.017 | 0.066 | 0.311 | 1.045 | 2.120 | 1.525 | 0.876 | 0.535 |
| 140 -                      |  | 0.002 | 0.004 | 0.023 | 0.100 | 0.552 | 1.500 | 1.917 | 1.262 | 0.706 | 0.469 |
| 250 -                      |  | 0.004 | 0.006 | 0.047 | 0.177 | 0.820 | 2.091 | 1.892 | 1.024 | 0.582 | 0.406 |
| 460 -                      |  | 0.007 | 0.010 | 0.023 | 0.314 | 1.602 | 2.221 | 1.364 | 0.806 | 0.452 | 0.335 |
| 740 -                      |  | 0.011 | 0.015 | 0.125 | 0.492 | 2.040 | 2.025 | 1.180 | 0.927 | 0.379 | 0.315 |
| 1,3 MHz                    |  | 0.015 | 0.026 | 0.250 | 0.860 | 2.419 | 1.273 | 0.994 | 0.538 | 0.452 | 0.263 |
| 3                          |  | 0.042 | 0.067 | 0.607 | 1.774 | 2.219 | 1.706 | 0.686 | 0.390 | 0.247 | 0.167 |
| 6                          |  | 0.093 | 0.150 | 1.325 | 3.246 | 2.064 | 1.059 | 0.555 | 0.334 | 0.214 | 0.180 |
| 9                          |  | 0.178 | 0.289 | 2.848 | 4.470 | 1.990 | 0.915 | 0.595 | 0.296 | 0.206 | 0.177 |



Tableau 11

t.g.δ. pour Di-Ethyl - Phtalate

| Températures<br>Fréquences |     | 16°                  | -13°                 | -29°                 | -46°                 | -52°5                |
|----------------------------|-----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 50                         | KHz | $7.14 \cdot 10^{-3}$ | $1.48 \cdot 10^{-3}$ | $2.5 \cdot 10^{-3}$  | $5.43 \cdot 10^{-2}$ | $2.57 \cdot 10^{-1}$ |
| 80                         | -   | 4.15 -               | 1.23 -               | 3.58 -               | 8.44 -               | 3.39 -               |
| 140                        | -   | 2.68 -               | 1.45 -               | 5.58 -               | $1.35 \cdot 10^{-1}$ | 3.85 -               |
| 250                        | -   | 1.69 -               | 2.83 -               | 9.41 -               | 2.13 -               | 5.2 -                |
| 460                        | -   | 1.63 -               | 2.55 -               | $1.7 \cdot 10^{-2}$  | 3.36 -               | 4.6 -                |
| 740                        | -   | 1.39 -               | 3.91 -               | 2.59 -               | 3.84 -               | 4.3 -                |
| 1,3                        | MHz | $8.64 \cdot 10^{-4}$ | 6.12 -               | 4.54 -               | 4.28 -               | 3.84 -               |
| 3                          | -   | $2.89 \cdot 10^{-3}$ | $1.41 \cdot 10^{-2}$ | 9.78 -               | 4.14 -               | 3.07 -               |
| 6                          | -   | 6.1 -                | 2.03 -               | $2.02 \cdot 10^{-1}$ | 4.2 -                | 2.03 -               |
| 9                          | -   | $1.04 \cdot 10^{-2}$ | 5.72 -               | 3.7 -                | 3.8 -                | 2.3 -                |



Tableau 12

 $\varepsilon'$  pour Di-Ethyl - Phtalate

| Températures<br>Fréquences |     | 16°  | -13° | -29° | -46° | -52°5 |
|----------------------------|-----|------|------|------|------|-------|
| 50                         | KHz | 5.67 | 6.36 | 7.0  | 7.48 | 6.66  |
| 80                         | -   | 5.65 | 6.34 | 7.03 | 7.34 | 6.02  |
| 140                        | -   | 5.73 | 6.5  | 7.19 | 7.38 | 5.52  |
| 250                        | -   | 5.76 | 6.47 | 7.15 | 7.02 | 4.52  |
| 460                        | -   | 5.73 | 6.5  | 7.12 | 6.14 | 3.76  |
| 740                        | -   | 5.73 | 6.38 | 7.08 | 5.5  | 3.38  |
| 1,3                        | MHz | 5.69 | 6.4  | 7.06 | 4.63 | 3.03  |
| 3                          |     | 5.86 | 6.58 | 7.10 | 3.77 | 2.70  |
| 6                          |     | 6.5  | 7.9  | 7.7  | 3.16 | 2.63  |
| 9                          |     | 8.12 | 9.0  | 8.46 | 3.17 | 2.64  |



Tableau 13

 $\epsilon''$  pour Di-Ethyl - Phtalate

| Températures<br>Fréquences |     | 16°   | -13°  | -29°  | -46°  | -52°5 |
|----------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 50                         | KHz | 0.040 | 0.009 | 0.017 | 0.40  | 1.71  |
| 80                         | -   | 0.023 | 0.008 | 0.025 | 0.62  | 2.04  |
| 140                        | -   | 0.015 | 0.009 | 0.04  | 0.96  | 2.13  |
| 250                        | -   | 0.010 | 0.018 | 0.07  | 1.5   | 2.35  |
| 460                        | -   | 0.009 | 0.016 | 0.12  | 2.06  | 1.73  |
| 740                        | -   | 0.008 | 0.025 | 0.18  | 2.11  | 1.45  |
| 1,3                        | MHz | 0.006 | 0.039 | 0.32  | 1.98  | 1.16  |
| 3                          | -   | 0.017 | 0.093 | 0.69  | 1.56  | 0.52  |
| 6                          | -   | 0.04  | 0.16  | 1.55  | 1.33  | 0.53  |
| 9                          | -   | 0.085 | 0.52  |       | 1.205 | 0.61  |



Tableau 14

tg.  $\delta$  Di-Octyl - Adipate

| Températures<br>Fréquences |  | -4°                  | -22°                 | -29°                 | -31.5°               | -42°                 | -48°                 | -52°                 | -59°                 | -64°               | -67°                | -73°                 | -75.5°               | -81°                 | -90°                 | -93°                |
|----------------------------|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| 50 KHz                     |  | $3.64 \cdot 10^{-3}$ | $6.3 \cdot 10^{-3}$  | $7.32 \cdot 10^{-3}$ | $8.8 \cdot 10^{-3}$  | $1.19 \cdot 10^{-2}$ | $1.63 \cdot 10^{-2}$ | $2.35 \cdot 10^{-2}$ | $5.6 \cdot 10^{-2}$  | $1. \cdot 10^{-1}$ | $1.6 \cdot 10^{-1}$ | $2.86 \cdot 10^{-1}$ | $3.11 \cdot 10^{-1}$ | $2.41 \cdot 10^{-1}$ |                      | $9.8 \cdot 10^{-2}$ |
| 80 -                       |  | 4.36                 | 5.48                 | 7.5                  | $1.12 \cdot 10^{-2}$ | 1.46                 | 2.05                 | 3.46                 | 7.94                 | 1.51               | 2.2                 | 3.15                 | 3.09                 | 2.31                 |                      | 9.16                |
| 140 -                      |  | 2.67                 | 5.08                 | 6.86                 | 1.21                 | 1.73                 | 2.88                 | 4.73                 | $1.26 \cdot 10^{-1}$ | 2.                 | 2.69                | 2.87                 | 2.46                 | 1.70                 |                      | 7.63                |
| 250 -                      |  | 3.01                 | 5.75                 | 9.04                 | 1.5                  | 2.09                 | 4.62                 | 8.02                 | 1.83                 | 2.58               | 2.93                | 2.62                 | 2.27                 | 1.49                 |                      | 6.58                |
| 460 -                      |  | 2.47                 | 6.7                  | $1.18 \cdot 10^{-2}$ | 2                    | 4.1                  | 7.7                  | $1.27 \cdot 10^{-1}$ | 2.68                 | 2.86               | 2.89                | 2.15                 | 1.78                 | 1.13                 |                      | 6.03                |
| 740 -                      |  | 3.43                 | $1.02 \cdot 10^{-2}$ | 1.85                 | 3.1                  | 5.43                 | $1.23 \cdot 10^{-1}$ | 1.85                 | 2.92                 | 3.07               | 2.71                | 1.88                 | 1.6                  | $9.92 \cdot 10^{-2}$ |                      | 5.01                |
| 1,3 MHz                    |  | 4.06                 | 1.51                 | 3.03                 | 5.08                 | $1.08 \cdot 10^{-1}$ | 1.96                 | 2.47                 | 3.1                  | 2.8                | 2.3                 | 1.58                 | 1.3                  | 8.14                 |                      | 4.59                |
| 2 -                        |  | 7.47                 | 2.37                 | 4.47                 | 7.4                  | 1.46                 | 2.2                  | 2.85                 | 2.73                 | 2.33               | 2.                  | 1.3                  | 1.05                 | 6.26                 | $4.09 \cdot 10^{-2}$ |                     |
| 3 -                        |  | 9.47                 | 3.6                  | 7.14                 | $1.06 \cdot 10^{-1}$ | 2                    | 2.8                  | 3.01                 | 2.58                 | 2.11               | 1.66                | 1.18                 | $9.9 \cdot 10^{-2}$  | 5.87                 | 4.67                 |                     |
| 6 -                        |  | $1.87 \cdot 10^{-2}$ | 7.3                  | $1.26 \cdot 10^{-1}$ | 1.92                 | 2.74                 | 3.12                 | 2.86                 | 2.1                  | 1.66               | 1.34                | $9.1 \cdot 10^{-2}$  | 7.7                  | 5.21                 | 3.9                  |                     |
| 9 -                        |  | 2.92                 | $1.12 \cdot 10^{-1}$ | 1.83                 | 2.49                 | 2.94                 | 3.04                 | 2.75                 | $2 \cdot 10^{-2}$    | 1.33               | 1.17                | 8.15                 | 7.02                 | 4.41                 | 3.8                  |                     |



Tableau 15

 $\varepsilon'$  Di-Octyl- Adipate

| Températures<br>Fréquences | -4°    | -22° | -29°  | -34.5° | -42°  | -48°  | -52°    | -59° | -64° | -67° | -73° | -75.5° | -81° | -90° | -93° |
|----------------------------|--------|------|-------|--------|-------|-------|---------|------|------|------|------|--------|------|------|------|
|                            | 50 KHz | 80 - | 140 - | 250 -  | 460 - | 740 - | 1,3 MHz | 2 -  | 3 -  | 6 -  | 9 -  |        |      |      |      |
|                            | 3.85   | 4.   | 4.05  | 4.15   | 4.04  | 4.20  | 4.22    | 4.21 | 4.17 | 4.03 | 3.41 | 3.08   | 2.78 |      | 2.48 |
|                            | 3.67   | 3.85 | 3.95  | 3.96   | 3.96  | 4.19  | 4.07    | 4.19 | 3.89 | 3.74 | 3.09 | 2.80   | 2.50 |      | 2.41 |
|                            | 3.97   | 4.12 | 4.17  | 4.2    | 4.21  | 4.24  | 4.32    | 4.17 | 3.96 | 3.58 | 3.01 | 2.93   | 2.61 |      | 2.39 |
|                            | 3.91   | 4.06 | 4.09  | 4.16   | 4.20  | 4.23  | 4.22    | 4.02 | 3.60 | 3.25 | 2.82 | 2.68   | 2.42 |      | 2.36 |
|                            | 3.92   | 4.07 | 4.14  | 4.16   | 4.23  | 4.26  | 4.21    | 3.57 | 3.31 | 2.97 | 2.70 | 2.64   | 2.39 |      | 2.22 |
|                            | 3.86   | 3.99 | 4.02  | 4.03   | 4.08  | 4.02  | 3.87    | 3.27 | 2.81 | 2.76 | 2.55 | 2.46   | 2.29 |      | 2.35 |
|                            | 3.83   | 3.89 | 4.00  | 4.03   | 4.03  | 3.67  | 3.55    | 2.90 | 2.72 | 2.61 | 2.46 | 2.42   | 2.24 |      | 2.31 |
|                            | 3.99   | 4.10 | 4.16  | 4.14   | 4.04  | 3.84  | 3.51    | 2.96 | 2.79 | 2.64 | 2.56 | 2.51   | 2.35 | 2.32 |      |
|                            | 3.93   | 4.06 | 3.85  | 4.01   | 3.82  | 3.38  | 3.16    | 2.78 | 2.65 | 2.62 | 2.48 | 2.43   | 2.32 | 2.35 |      |
|                            | 4.16   | 4.26 | 4.18  | 4.01   | 3.61  | 3.24  | 3.00    | 2.80 | 2.72 | 2.64 | 2.52 | 2.47   | 2.25 | 2.23 |      |
|                            | 4.46   | 4.45 | 4.38  | 4.08   | 3.42  | 3.20  | 3.01    | 2.78 | 2.79 | 2.65 | 2.64 | 2.58   | 2.35 | 2.27 |      |



Tableau 16

 $\epsilon''$  Di-Octyl-Adipate

| Températures<br>Fréquences |     | -4°   | -22°  | -29°  | -34.5° | -42°  | -48°  | -52°  | -59°  | -64°  | -67°  | -73°  | -75.5° | -81°  | -90°  | -93°  |
|----------------------------|-----|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| 50                         | KHz | 0.014 | 0.025 | 0.030 | 0.035  | 0.048 | 0.068 | 0.089 | 0.236 | 0.417 | 0.645 | 0.975 | 0.957  | 0.66  |       | 0.24  |
| 80                         | -   | 0.016 | 0.021 | 0.030 | 0.047  | 0.058 | 0.086 | 0.141 | 0.333 | 0.587 | 0.823 | 0.972 | 0.865  | 0.578 |       | 0.21  |
| 140                        | -   | 0.011 | 0.021 | 0.029 | 0.051  | 0.073 | 0.122 | 0.204 | 0.525 | 0.794 | 0.963 | 0.864 | 0.72   | 0.443 |       | 0.18  |
| 250                        | -   | 0.012 | 0.023 | 0.037 | 0.062  | 0.088 | 0.195 | 0.338 | 0.736 | 0.929 | 0.958 | 0.739 | 0.608  | 0.36  |       | 0.155 |
| 460                        | -   | 0.010 | 0.027 | 0.049 | 0.083  | 0.173 | 0.328 | 0.535 | 0.957 | 0.945 | 0.858 | 0.58  | 0.47   | 0.269 |       | 0.133 |
| 740                        | -   | 0.013 | 0.041 | 0.075 | 0.125  | 0.262 | 0.492 | 0.714 | 0.955 | 0.862 | 0.748 | 0.48  | 0.392  | 0.227 |       | 0.117 |
| 1,3                        | MHz | 0.015 | 0.059 | 0.121 | 0.204  | 0.435 | 0.519 | 0.877 | 0.899 | 0.762 | 0.600 | 0.388 | 0.315  | 0.182 |       | 0.105 |
| 2                          | -   | 0.030 | 0.097 | 0.186 | 0.306  | 0.588 | 0.845 | 0.942 | 0.808 | 0.650 | 0.528 | 0.333 | 0.264  | 0.147 | 0.095 |       |
| 3                          | -   | 0.037 | 0.146 | 0.275 | 0.424  | 0.758 | 0.94  | 0.95  | 0.717 | 0.559 | 0.434 | 0.291 | 0.239  | 0.135 | 0.11  |       |
| 6                          | -   | 0.078 | 0.31  | 0.526 | 0.767  | 0.986 | 1.008 | 0.856 | 0.587 | 0.453 | 0.353 | 0.228 | 0.19   | 0.117 | 0.08  |       |
| 9                          | -   | 0.130 | 0.50  | 0.80  | 1.014  | 1.092 | 0.973 | 0.827 | 0.558 | 0.371 | 0.31  | 0.215 | 0.18   | 0.104 | 0.064 |       |



Tableau 17

Tg.  $\delta$  Di-Octyl-Sebacate

| Températures<br>Fréquences | 20°                  | -10°                 | -25°                 | -33°                 | -37°                 | -46°                 | -54°5                | -60°                 | -66°                 | -69°                 | -71°                 |
|----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                            |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
| 50 KHz                     | $6.8 \cdot 10^{-4}$  | $6.3 \cdot 10^{-4}$  | $1.93 \cdot 10^{-3}$ | $7.5 \cdot 10^{-3}$  | $1.96 \cdot 10^{-2}$ | $1.24 \cdot 10^{-2}$ | $3.6 \cdot 10^{-2}$  | $7.68 \cdot 10^{-2}$ | $1.66 \cdot 10^{-1}$ | $2.32 \cdot 10^{-1}$ | $2.76 \cdot 10^{-1}$ |
| 80 -                       | 1.62                 | 1.5 -                | 2.3                  | 5.63                 | 1.85                 | 1.73                 | 1.98 -               | $1.27 \cdot 10^{-1}$ | 2.16 -               | 2.7 -                | 2.93 -               |
| 140 -                      | 2.68                 | 1 $\cdot 10^{-3}$    | 3.73                 | 7.7                  | 1.88                 | 2.85 -               | 8.5 -                | 1.79 -               | 2.25 -               | 2.85 -               | 2.83 -               |
| 250 -                      | 2.62                 | 1.7 -                | 5.4                  | $1.21 \cdot 10^{-2}$ | 2.3 -                | 5 -                  | $1.33 \cdot 10^{-1}$ | 2.39 -               | 2.9 -                | -                    | 2.65 -               |
| 460 -                      | 5.8 -                | 3.15 -               | 9.5                  | 2.03 -               | 3.4 -                | 8.35 -               | 1.58 -               | 2.76 -               | 2.85 -               | $2.5 \cdot 10^{-1}$  | 2.12 -               |
| 740 -                      | $1.12 \cdot 10^{-3}$ | 4.65                 | 1.52                 | 3.18 -               | 4.85 -               | $1.22 \cdot 10^{-1}$ | 2.45 -               | 2.9 -                | 2.72 -               | 2.3 -                | -                    |
| 1,3 MHz                    | 2.75 -               | 8.6 -                | $2.8 \cdot 10^{-2}$  | 5.62 -               | 7.72                 | 1.76 -               | 2.84 -               | 2.84 -               | 2.15 -               | 1.89 -               | -                    |
| 3 -                        | 5.26 -               | $1.92 \cdot 10^{-2}$ | 7.84 -               | 1.1 $\cdot 10^{-1}$  | $1.39 \cdot 10^{-1}$ | 2.56 -               | 2.8 -                | 2.27 -               | 1.71 -               | 1.35 -               | $1.29 \cdot 10^{-1}$ |
| 6 -                        | 8.06 -               | 4.1 -                | $1.21 \cdot 10^{-1}$ | 1.18 -               | 2.15 -               | 2.95 -               | 2.62 -               | 1.75 -               | 1.45 -               | 1.24 -               | 1.04 -               |
| 9                          | $1.08 \cdot 10^{-2}$ | 5.28 -               | 1.71 -               | 2.37 -               | 2.6 -                | 3                    | 2.32 -               | 1.66                 | 1.25 -               | 1.05 -               | $8 \cdot 10^{-2}$    |



Tableau 18

 $\varepsilon'$  Di - Octyl - Sébacate

| Températures<br>Fréquences |  | 20°  | -10° | -25° | -33° | -37° | -46° | -54°5 | -60° | -66° | -69° | -71° |
|----------------------------|--|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| 50 KHz                     |  | 3.46 | 3.66 | 3.66 | 3.76 | 3.95 | 4.01 | 4.10  | 4.02 | 3.88 | 3.53 | 3.27 |
| 80 -                       |  | 3.45 | 3.63 | 3.67 | 3.78 | 4.02 | 3.96 | 4.06  | 3.82 | 3.65 | 3.35 | 3.05 |
| 140 -                      |  | 3.47 | 3.71 | 3.69 | 3.75 | 4.0  | 4.06 | 4.06  | 3.71 | 3.44 | 3.17 | 2.89 |
| 250 -                      |  | 3.47 | 3.71 | 3.71 | 3.8  | 4.01 | 4.00 | 3.88  | 3.44 | 3.08 |      | 2.69 |
| 460 -                      |  | 3.47 | 3.71 | 3.75 | 3.79 | 4.01 | 4.00 | 3.74  | 3.21 | 2.85 | 2.73 | 2.67 |
| 740 -                      |  | 3.49 | 3.65 | 3.70 | 3.79 | 3.97 | 3.84 | 3.40  | 2.96 | 2.64 | 2.54 |      |
| 1,3 MHz                    |  | 3.45 | 3.66 | 3.69 | 3.71 | 3.94 | 3.67 | 3.08  | 2.68 | 2.62 | 2.52 |      |
| 3 -                        |  | 3.54 | 3.75 | 3.68 | 3.68 | 3.85 | 3.33 | 2.80  | 2.51 | 2.54 | 2.49 | 2.44 |
| 6 -                        |  | 3.55 | 3.66 | 3.81 | 3.69 | 3.65 | 2.97 | 2.61  | 2.64 | 2.46 | 2.37 | 2.45 |
| 9 -                        |  | 3.81 | 4.11 | 3.92 | 3.69 | 3.69 | 2.95 | 2.66  | 2.60 | 2.51 | 2.40 | 2.47 |



Tableau 19

 $\epsilon''$  Di-Octyl - Sébacate

| Températures<br>Fréquences | 20°    | -10°   | -25°  | -33°  | -37°  | -46°  | -54° 5 | -60°  | -66°  | -69°  | -71°  |
|----------------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 50 KHz                     | 0.002  | 0.002  | 0.007 | 0.028 | 0.077 | 0.049 | 0.147  | 0.308 | 0.645 | 0.830 | 0.902 |
| 80 -                       | 0.0005 | 0.0005 | 0.008 | 0.021 | 0.074 | 0.068 | 0.080  | 0.485 | 0.788 | 0.904 | 0.893 |
| 140 -                      | 0.0007 | 0.003  | 0.014 | 0.028 | 0.073 | 0.116 | 0.345  | 0.664 | 0.774 | 0.903 | 0.818 |
| 250 -                      | 0.0009 | 0.006  | 0.020 | 0.046 | 0.092 | 0.200 | 0.504  | 0.822 | 0.893 |       | 0.713 |
| 460 -                      | 0.002  | 0.011  | 0.035 | 0.077 | 0.136 | 0.334 | 0.591  | 0.886 | 0.810 | 0.682 | 0.566 |
| 740 -                      | 0.004  | 0.017  | 0.056 | 0.120 | 0.192 | 0.468 | 0.833  | 0.858 | 0.718 | 0.584 |       |
| 1,3 MHz                    | 0.010  | 0.031  | 0.103 | 0.208 | 0.304 | 0.646 | 0.875  | 0.761 | 0.563 | 0.476 |       |
| 3 -                        | 0.018  | 0.072  | 0.288 | 0.405 | 0.535 | 0.852 | 0.784  | 0.570 | 0.434 | 0.336 | 0.313 |
| 6 -                        | 0.028  | 0.146  | 0.461 | 0.664 | 0.785 | 0.876 | 0.684  | 0.462 | 0.357 | 0.294 | 0.255 |
| 9 -                        | 0.041  | 0.217  | 0.670 | 0.874 | 0.959 | 0.885 | 0.617  | 0.432 | 0.314 | 0.252 | 0.198 |



### 3.- Etude de la viscosité -

Nous avons mesuré la viscosité mécanique des D.O.P., D.H.P., D.B.P. et D.O.A., depuis la température ambiante jusqu'aux températures de la neige carbonique.

Le tableau suivant donne les valeurs de  $\eta$  en poises pour ces quatre plastifiants, en fonction de la température.

.../..

Nous représentons dans les graphiques 31 et 32 les courbes des viscosités de ces quatre produits ; le premier de ces graphiques est en fonction de la température absolue, alors que le second est en fonction de son inverse. Il semble, en comparant ces deux graphiques, que le premier est plus représentatif : les points expérimentaux sont plus proches de la courbe théorique. Sur les courbes en fonction de l'inverse de la température des D.H.P., D.B.P., et D.O.A, on peut observer une légère concavité des points expérimentaux tournée vers le bas. Sur le second graphique, où les ordonnées ne sont pas dilatées vers les basses températures, cette concavité disparaît, et nous obtenons une droite parfaite.

Examinons chacun des graphiques séparément. Le premier nous permet de tirer des conclusions intéressantes : chacune des courbes présente, en effet, des points singuliers où l'on observe un changement de pente, un seul sur les courbes du D. O. A. et du D. H. P., deux sur celles du D. O. P. et du D. B. P. Ces anomalies montrent que tous ces produits doivent être dans un état de surfusion et il doit exister des magmas de cristaux en suspension dans le liquide. A certaines températures, ces cristaux, soit changent de forme cristalline, soit, ce qui paraît plus vraisemblable, augmentent de volume par l'adjonction d'autres molécules du liquide ou la réunion de plusieurs cristaux.

Ce phénomène se manifeste alors par une augmentation plus rapide de la viscosité avec la diminution de la température, d'où augmentation de la pente.

Ce phénomène est encore visible sur les courbes en fonction de  $1/T$ , mais beaucoup moins nettement : pour le D.H.P., par exemple, il est complètement disparu, alors que les deux changements de pente des D.O.P. et D.B.P. et celui du D.O.A. sont

Tableau 20

.Variation de  $\eta$  avec la température pour les DOP-DHP-DBP et DOA (viscosité en poises)

| Température | 47°5  | 34°5  | 21° | 20°  | 19°5  | 18°5 | 15°  | 10°  | 8°   | 1°5  | 1°   | -2° | -4°  | -5°  | -8°5 | -9°5 | -10° | -13° |
|-------------|-------|-------|-----|------|-------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|
| D.O.P.      | 0.197 | 0.361 | 0.7 |      |       |      |      | 1.48 |      |      |      | 4.7 |      |      |      |      |      |      |
| D.H.P.      |       |       |     |      | 0.792 |      | 0.42 |      |      |      | 1.08 |     |      |      |      | 2.52 |      |      |
| D.B.P.      |       |       |     |      |       | 0.24 |      |      | 0.38 | 0.55 |      |     |      | 0.86 | 1.16 |      |      | 1.40 |
| D.O.A.      |       |       |     | 0.15 |       |      |      |      |      |      |      |     | 0.58 |      |      |      | 0.74 |      |

| Température | -14° | -20° | -21° | -22°5 | -23° | -27° | -28° | -29° | -30°  | -32°  | -33° | -35° | -36° | -39°  | -42°5 |
|-------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|
| D.O.P.      | 19   |      |      |       | 70   |      |      | 163  |       |       |      |      |      |       |       |
| D.H.P.      |      | 5.44 |      |       |      |      |      |      | 11.92 |       |      | 514  | 544  | 38.24 |       |
| D.B.P.      |      |      |      | 3.74  |      | 7.52 |      | 10.4 |       | 14.38 |      |      |      |       |       |
| D.O.A.      |      |      | 1.7  |       |      |      | 3.7  |      |       |       | 5.05 |      |      |       | 16.5  |

| Température | -43° | -44° | -45°  | -47° | -48° | -49° | -55° | -58°  | -59° | -63° | -66° | -69° | -72° |
|-------------|------|------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| D.O.P.      | 1660 |      |       |      |      | 6440 |      |       |      |      |      |      |      |
| D.H.P.      |      |      | 86.50 |      |      | 139  |      | 430.4 |      |      | 1248 |      | 2520 |
| D.B.P.      |      | 34.4 |       |      | 93   |      |      | 282   |      | 1174 | 3600 | 8100 |      |
| D.O.A.      |      |      |       | 29.8 |      |      | 65   |       |      |      |      |      | 453  |



encore visibles.

Nous aurions pu examiner si les résultats expérimentaux vérifiaient la théorie d'ANDRADE qui fait entrer dans la variation de la viscosité avec la température le volume spécifique. Nous n'avons pas étudié cette dernière variable pour les plastifiants considérés, aussi ne pourrions-nous pas vérifier cette théorie.

Cependant, il est probable que les points de transition que nous observons pour la viscosité se rencontrent également sur les autres propriétés physiques telles que le volume spécifique, la chaleur spécifique, etc... Ces différentes questions pourront faire l'objet d'études ultérieures que nous pensons pouvoir mener à bien plus tard.

Quelles conclusions pouvons-nous tirer de ces observations ? Il apparaît en premier lieu qu'aucune des théories de la viscosité exposées au chapitre premier ne peut expliquer complètement le phénomène. Si nous représentons la variation de  $\eta$  en fonction de  $T$  ou de  $1/T$ , une seule équation ne peut vérifier toutes les mesures expérimentales, mais il faudrait une série d'équations dont les coefficients seraient changés.

Cette série d'équations est-elle de la forme :

$$\log \eta = \frac{A}{T} + B \quad \text{ou} \quad AT + B$$

Il est difficile de le déterminer sur le petit nombre de mesures seulement envisagées. Nous pencherions plutôt, vu les résultats expérimentaux, sur une formule du deuxième genre, mais il est probable que la réalité est beaucoup plus complexe.

c) - VERIFICATION DES THEORIES -

1.- Théorie de DEBYE : Premier groupe de formules -

a) Viscosité mécanique et viscosité électrique -

La théorie de DEBYE nous apprend que la viscosité mécanique et la viscosité électrique sont deux grandeurs liées, dont les variations doivent être comparables. La première, mesurée avec un viscosimètre classique s'exprime en poises ; c'est la viscosité macroscopique. La seconde, ou viscosité microscopique, est celle qui freine les dipôles dans leur mouvement de rotation pour suivre la polarité du champ électrique. Nous savons que, pratiquement, le temps de relaxation de ces dipôles est proportionnel à cette viscosité :

$$\tau = \left( \frac{4 \pi a^3}{K T} \right) \eta = A \eta$$

et nous savons également que les fréquences auxquelles se produisent les maxima d'absorption diélectrique (maxima de  $\epsilon''$ ) sont proportionnels à  $\frac{1}{\tau}$  :

$$f_m = \frac{1}{2 \pi \tau}$$

Cette relation nous permet de calculer cette grandeur  $\tau$  .

Le logarithme de la viscosité mécanique est pratiquement une fonction linéaire de l'inverse de la température et cette courbe doit se trouver confondue avec celle du logarithme du temps de relaxation calculé en fonction de  $\frac{1}{T}$  .

Dans les tableaux suivants nous donnons donc les variations de  $\tau$  calculé et de  $\eta$  (intrapolés sur les courbes) en fonction de la température absolue et de son inverse.

Tableau 21

Viscosité et temps de relaxation pour le D.O.P.

| Température |         | $\frac{1}{T} \cdot 10^5$ | fm      | $\tau$<br>en secondes    | $\eta$<br>en poises<br>(valeurs<br>intrapolées) |
|-------------|---------|--------------------------|---------|--------------------------|-------------------------------------------------|
| °C          | absolue |                          |         |                          |                                                 |
| - 3         | 270     | 370                      | 9 MHz   | $1.77 \cdot 10^{-8}$ sec | 5                                               |
| - 7         | 266     | 376                      | 6 -     | 2.65 -                   | 7.6                                             |
| - 12.5      | 261.5   | 382                      | 3 -     | 5.31 -                   | 13                                              |
| - 16        | 257     | 389                      | 2 -     | 7.96 -                   | 24                                              |
| - 19        | 254     | 394                      | 1,3 -   | $1.23 \cdot 10^{-7}$ sec | 40                                              |
| - 24.5      | 248.5   | 403                      | 740 KHz | 2.15 -                   | 96                                              |
| - 30        | 243     | 412                      | 460 -   | 3.46 -                   | 230                                             |
| - 33        | 240     | 416                      | 250 -   | 6.37 -                   | 350                                             |
| - 37        | 236     | 424                      | 140 -   | $1.14 \cdot 10^{-6}$ sec | 650                                             |
| - 38.5      | 234.5   | 427                      | 80 -    | 1.99 -                   | 840                                             |
| - 40        | 233     | 429                      | 50 -    | 3.18                     | 1050                                            |



Tableau 22

Temps de relaxation et viscosité macroscopique pour le D.B.P.

| Température        |                    | $\frac{1}{T} \cdot 10^5$ | fm      | $\tau$<br>en secondes    | $\eta$<br>en poises |
|--------------------|--------------------|--------------------------|---------|--------------------------|---------------------|
| $^{\circ}\text{C}$ | $^{\circ}\text{K}$ |                          |         |                          |                     |
| - 28               | 245                | 408                      | 9 MHz   | $1.77 \cdot 10^{-8}$ sec | 9                   |
| - 30               | 243                | 412                      | 6 -     | 2.65 -                   | 11                  |
| - 35.5             | 237.5              | 421                      | 3 -     | 5.31 -                   | 20                  |
| - 41.5             | 231.5              | 432                      | 1,3 -   | $1.23 \cdot 10^{-7}$ sec | 37                  |
| - 44               | 229                | 437                      | 740 KHz | 2.15 -                   | 48                  |
| - 47               | 226                | 442                      | 460 -   | 3.46 -                   | 66                  |
| - 51               | 222                | 450                      | 250 -   | 6.37 -                   | 100                 |
| - 53° 5            | 219.5              | 456                      | 140 -   | $1.14 \cdot 10^{-6}$ sec | 135                 |
| - 55.5             | 217.5              | 460                      | 80 -    | 1.99 -                   | 170                 |
| - 58               | 215                | 465                      | 50 -    | 3.12 -                   | 350                 |



Tableau 23

Viscosité macroscopique et temps de relaxation pour le D.H.P.

| Température |       | $\frac{1}{T} \cdot 10^5$ | f m     | $\tau$<br>en secondes    | $\eta$<br>en poises |
|-------------|-------|--------------------------|---------|--------------------------|---------------------|
| ° C         | ° K   |                          |         |                          |                     |
| - 18° 5     | 254.5 | 393                      | 9 MHz   | $1.77 \cdot 10^{-8}$ sec | 5.1                 |
| - 22°       | 251   | 398                      | 6 -     | 2.65 -                   | 6.7                 |
| - 30°       | 243   | 412                      | 3 -     | 5.31 -                   | 12.5                |
| - 37°       | 236   | 424                      | 1,3 -   | $1.23 \cdot 10^{-7}$ sec | 27                  |
| - 40°       | 233   | 429                      | 740 KHz | 2.15 -                   | 41                  |
| - 43°       | 230   | 436                      | 460 -   | 3.46 -                   | 59                  |
| - 47°       | 226   | 442                      | 250 -   | 6.37 -                   | 100                 |
| - 49°       | 224   | 446                      | 140 -   | $1.14 \cdot 10^{-6}$ sec | 130                 |
| - 51°       | 222   | 450                      | 80 -    | 1.99 -                   | 170                 |
| - 53°       | 220   | 455                      | 50 -    | 3.13 -                   | 220                 |



Tableau 24

Viscosité macroscopique et temps de relaxation pour le D.O.A.

| Température |       | $\frac{1}{T} \cdot 10^5$ | fm      | $\tau$<br>en secondes    | $\eta$<br>en poises |
|-------------|-------|--------------------------|---------|--------------------------|---------------------|
| °C          | °K    |                          |         |                          |                     |
| - 40        | 233   | 429                      | 9 MHz   | $1.77 \cdot 10^{-8}$ sec | 12                  |
| - 45        | 228   | 439                      | 6 -     | 2.65 -                   | 20                  |
| - 50        | 223   | 448                      | 3 -     | 5.31 -                   | 35                  |
| - 53        | 220   | 455                      | 2 -     | 7.96 -                   | 50                  |
| - 55        | 218   | 459                      | 1,3 -   | $1.23 \cdot 10^{-7}$ sec | 63                  |
| - 59        | 214   | 467                      | 740 KHz | 2.15 -                   | 100                 |
| - 61.5      | 211.5 | 473                      | 460 -   | 3.46 -                   | 130                 |
| - 65.5      | 207.5 | 482                      | 250 -   | 6.37 -                   | 210                 |
| - 69        | 204   | 490                      | 140 -   | $1.14 \cdot 10^{-6}$ sec | 315                 |
| - 71.5      | 201.5 | 496                      | 80 -    | 1.99 -                   | 430                 |
| - 73        | 200   | 500                      | 50 -    | 3.13 -                   | 500                 |



L'examen des courbes obtenues en représentant sur un même graphique le logarithme de la viscosité et le logarithme du temps de relaxation pour un même plastifiant, en fonction de l'inverse de la température absolue, est assez significatif (graphiques 33 à 35).

On voit immédiatement que les droites représentatives de ces deux fonctions ne sont pas des parallèles. On ne peut cependant pas dire "a priori" que  $\eta$  et  $\tau$  sont les expressions de deux phénomènes différents. Il ressort de cet examen que la viscosité macroscopique, celle que l'on mesure avec un viscosimètre, n'est qu'une image déformée de ce qui se passe à l'échelle moléculaire.

Il existe cependant, entre ces deux variables, un rapport certain et on voit sur les courbes, en particulier pour le D.B.P. et pour le D.H.P. des changements de pente qui doivent être attribuables à un même phénomène. Pour le di-butyl-phtalate, la courbe de viscosité subit un changement de pente vers  $-56^{\circ}$  C, et la courbe du temps de relaxation vers  $-52^{\circ}$  C. Pour le di-heptyl-phtalate, ces changements de pente se remarquent respectivement vers  $-34^{\circ}$  C et  $-35^{\circ}$  C. La concordance est trop parfaite pour sembler fortuite et indique bien que le temps de relaxation est relié à une expression de la viscosité que l'on ne fait qu'approcher par le viscosimètre.

Ce phénomène ne se voit pas sur les courbes du D.O.P. ni du D.O.A., mais ceci peut s'expliquer par le fait que la plage de mesures est trop restreinte. Si la courbe du temps de relaxation pour le D.O.A. semble subir deux changements de pente, un à chaque extrémité de la courbe, la précision relativement faible de ces mesures ne nous permet pas d'affirmer que ce phénomène est net, ni qu'il n'existe pas pour la courbe de la viscosité.

b) Rayons moléculaires -

A partir des données expérimentales, calculons le rayon moléculaire "a" de ces différents plastifiants.

Nous chercherons tout d'abord quel est le rayon calculé à partir du poids moléculaire et de la densité, et nous calculerons ensuite le rayon par la formule de DEBYE, (équation 21), à différentes températures, (en tenant compte provisoirement de la viscosité macroscopique mesurée) :

$$\tau = \frac{4 \pi \eta a^3}{K T}$$

.../..

1) - D.O.P. -

- Mesure par la densité :

Poids moléculaire 390

Densité à 20° 0,986

Volume de la molécule :  $6,53 \cdot 10^{-22}$  cm<sup>3</sup>

Rayon moléculaire moyen : 8,7 Å

Calculons ce même rayon en appliquant la formule de DEBYE

TABLEAU 25

Rayons moléculaires du D.O.P. calculés par la formule de DEBYE

| Température<br>° C | $\eta$<br>en poises | $\tau$ en secondes       | v. en cm <sup>3</sup> | a      |
|--------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------|--------|
| - 3°               | 5                   | $1,77 \cdot 10^{-8}$ sec | $10,5 \cdot 10^{-24}$ | 2,18 Å |
| - 7°               | 7,6                 | 2,65 -                   | 10,2 -                | 2,16 Å |
| - 12°5             | 13                  | 5,31 -                   | 11,7 -                | 2,27 Å |
| - 16°              | 24                  | 7,96 -                   | 9,35 -                | 2,10 Å |
| - 19°              | 40                  | $1,23 \cdot 10^{-7}$ sec | 8,6 -                 | 2,05 Å |
| - 24°5             | 96                  | 2,15 -                   | 6,1 -                 | 1,83 Å |
| - 30°              | 230                 | 3,46 -                   | 4,05 -                | 1,60 Å |
| - 33°              | 350                 | 6,37 -                   | 4,8 -                 | 1,68 Å |
| - 37°              | 650                 | $1,14 \cdot 10^{-6}$ sec | 4,56 -                | 1,66 Å |
| - 38°5             | 840                 | 1,99 -                   | 6,2 -                 | 1,84 Å |
| - 40°              | 1 050               | 3,18 -                   | 7,8 -                 | 1,98 Å |

2) - D.H.P. -

- Mesure par la densité :

Poids moléculaire 362

Densité à 20° 0,988

Volume de la molécule :  $6,04 \cdot 10^{-22}$  cm<sup>3</sup>

Rayon moyen de la molécule : 8,45 . Å

Calculons le rayon par la formule de DEBYE :

TABLEAU 26

Rayons moléculaires de D.H.P. calculés par la formule de DEBYE

| Température | $\eta$    | $\tau$                   | v. en cm <sup>3</sup> | a      |
|-------------|-----------|--------------------------|-----------------------|--------|
| ° C         | en poises | en secondes              |                       |        |
| - 18°5      | 5,1       | $1,77 \cdot 10^{-8}$ sec | $9,7 \cdot 10^{-24}$  | 2,13 Å |
| - 22        | 6,7       | 2,65 -                   | 10,9 -                | 2,21 Å |
| - 30        | 12,5      | 5,31 -                   | 11,3 -                | 2,25 Å |
| - 37        | 27        | $1,23 \cdot 10^{-7}$ sec | 11,8 -                | 2,27 Å |
| - 40        | 41        | 2,15 -                   | 13,4 -                | 2,37 Å |
| - 43        | 59        | 3,46 -                   | 14,8 -                | 2,46 Å |
| - 47        | 100       | 6,37 -                   | 15,8 -                | 2,51 Å |
| - 49        | 130       | $1,14 \cdot 10^{-6}$ sec | 21,6 -                | 2,78 Å |
| - 51        | 170       | 1,99 -                   | 28,6 -                | 3,05 Å |
| - 53        | 220       | 3,18 -                   | 35,0 -                | 3,27 Å |

3) - D.B.P. -

- Mesure par la densité :

Poids moléculaire 278  $d_{20}^{20} = 1,045$

Volume moléculaire :  $4,37 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$

Rayon moléculaire moyen :  $7,6 \text{ \AA}$

Calculons le rayon moléculaire par la formule de DEBYE :

TABLEAU 27

Rayons moléculaires du D.B.P. calculés par la formule de DEBYE

| Température<br>° C | Viscosité<br>poises<br>$\eta$ | $\tau$ Temps<br>de relaxation<br>sec. | Volume<br>cm <sup>3</sup> | Rayon<br>molé-<br>culaire.<br>$\text{\AA}$ |
|--------------------|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------|
| - 28°              | 9                             | $1,77 \cdot 10^{-8}$                  | $5,3 \cdot 10^{-24}$      | 1,74 $\text{\AA}$                          |
| - 30°              | 11                            | 2,65 -                                | 6,45 -                    | 1,86 $\text{\AA}$                          |
| - 35°5             | 20                            | 5,31 -                                | 6,95 -                    | 1,91 $\text{\AA}$                          |
| - 41°5             | 37                            | $1,23 \cdot 10^{-7}$                  | 8,5 -                     | 2,04 $\text{\AA}$                          |
| - 44°              | 48                            | 2,15 -                                | 11,3 -                    | 2,25 $\text{\AA}$                          |
| - 47°              | 66                            | 3,46 -                                | 13 -                      | 2,35 $\text{\AA}$                          |
| - 51°              | 100                           | 6,37 -                                | 15,5 -                    | 2,5 $\text{\AA}$                           |
| - 53°5             | 135                           | $1,14 \cdot 10^{-6}$                  | 20,4 -                    | 2,74 $\text{\AA}$                          |
| - 55°5             | 170                           | 1,99 -                                | 28,1 -                    | 3,05 $\text{\AA}$                          |
| - 58°              | 350                           | 3,18 -                                | 21,5 -                    | 2,78 $\text{\AA}$                          |

4) - D.O.A. -

- Mesure par la densité :

Poids moléculaire 370  $d^{20} = 0,927$

Soit un volume moléculaire  $6,6 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$

$a = 8,7 \text{ \AA}$

Calculons le rayon moyen par la formule de DEBYE :

TABLEAU 28

Rayons moléculaires du D.O.A. calculés par la formule de DEBYE

| Température<br>° C | Viscosité<br>poises<br>$\eta$ | $\tau$ Temps<br>de relaxation<br>sec. | v. $\text{cm}^3$      | rayon<br>molé-<br>culaire<br>$\text{\AA}$ |
|--------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------|
| - 40               | 12                            | $1,77 \cdot 10^{-8}$                  | $3,79 \cdot 10^{-24}$ | 1,94 $\text{\AA}$                         |
| - 45               | 20                            | 2,65 -                                | 3,32 -                | 1,82 $\text{\AA}$                         |
| - 50               | 35                            | 5,31 -                                | 3,72 -                | 1,93 $\text{\AA}$                         |
| - 53               | 50                            | 7,96 -                                | 3,86 -                | 1,96 $\text{\AA}$                         |
| - 55               | 63                            | $1,23 \cdot 10^{-7}$                  | 4,68 -                | 2,16 $\text{\AA}$                         |
| - 59               | 100                           | 2,15 -                                | 5,05 -                | 2,25 $\text{\AA}$                         |
| - 61,5             | 130                           | 3,46 -                                | 6,20 -                | 2,49 $\text{\AA}$                         |
| - 65,5             | 210                           | 6,37 -                                | 6,82 -                | 2,61 $\text{\AA}$                         |
| - 69               | 315                           | $1,14 \cdot 10^{-6}$                  | 8,22 -                | 2,87 $\text{\AA}$                         |
| - 71,5             | 430                           | 1,99 -                                | 10,2 -                | 3,20 $\text{\AA}$                         |
| - 73               | 500                           | 3,18 -                                | 14,0 -                | 3,75 $\text{\AA}$                         |

Dans tous les cas, le rayon moléculaire calculé à partir du temps de relaxation et de la viscosité apparente est sensiblement le  $\frac{1}{3}$  de celui calculé à partir du poids moléculaire et de la densité. Autrement dit, la viscosité microscopique est sensiblement le tiers de la viscosité macroscopique exprimée en poises. Dans certains cas, pour le phtalate de butyle par exemple, a double presque lorsque l'on passe de la mesure faite à  $-28^{\circ}$  à celle faite à  $-58^{\circ}$  ; pour le D.H.P., le rayon reste le même dans une grande plage de température, tout en augmentant légèrement lorsque la température diminue, tandis que pour le D.O.P. il aurait tendance à diminuer d'abord, pour remonter vers une valeur proche de celle à plus haute température.

Quelle est donc la raison pour laquelle ces deux valeurs du rayon moléculaire diffèrent tant ?

Nous savons que la viscosité macroscopique n'est qu'une image très déformée de la viscosité qui agit sur la rotation des dipôles en la freinant. Nous ne pouvons en effet considérer ces molécules, assez volumineuses, comme des blocs rigides qui s'orienteraient complètement dans le champ électrique : ce qui s'oriente dans ces conditions ce n'est pas la molécule entière, mais seulement une partie de la molécule.

Dans le cas des phtalates, nous avons un bloc rigide constitué par le noyau aromatique auquel sont soudées deux longues chaînes porteuses d'un dipôle chacune ; il est vraisemblable que, dans ce cas, ce sont les radicaux alcoyls qui bougent, le noyau restant fixe. Dans le cas de l'adipate d'octyle, les deux dipôles sont fixés à chaque extrémité d'une chaîne aliphatique souple et déformable. Là encore, il n'y a que les radicaux alcoyls qui s'orientent. La viscosité microscopique a donc une valeur nettement

plus faible que la viscosité macroscopique : les dipôles éprouvent une plus grande facilité d'évolution que le bloc moléculaire lui-même.

Il faut aussi penser que les associations moléculaires ne sont pas sans action sur cette différence des rayons moléculaires calculés par les deux méthodes. A l'échelle macroscopique, ils ont une grande action sur la viscosité, car les agrégats de molécules sont moins mobiles que les molécules elles-mêmes, alors qu'à l'échelle moléculaire, cette association a une action moindre sur les dipôles. Elle semble cependant avoir un certain effet, comme nous le montrent les courbes comparées de la variation du logarithme de la viscosité et du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température absolue.

## 2.- Théorie de DEBYE : Second groupe de formules -

Après avoir vu que le premier groupe de formules de DEBYE pouvait s'appliquer à ces diesters plastifiants, nous allons examiner un second groupe de formules écrites par DEBYE (voir page 18) :

$$\xi'' = \xi_m'' \operatorname{sech} x$$

$$\xi_m'' = \frac{\xi_0 - \xi_\infty}{2}$$

- a) Du point de vue qualitatif, l'accord semble parfait :  $\xi''$  varie effectivement suivant une courbe en forme de cloche, et son maximum  $\xi_m''$  correspond au point d'inflexion de la descente de la courbe en S renversé qui représente  $\xi'$ . Les produits étudiés obéissent donc bien qualitativement à ce second groupe de formules.

b) Que se passe-t-il lorsqu'on étudie ces formules quantitativement ?

La seconde de ces formules indique que le maximum de  $\epsilon''$  doit être égal à la demi-différence entre la constante diélectrique statique et la constante diélectrique à l'infini. Ces deux quantités nous sont évidemment inconnues, car les fréquences auxquelles nous les aurions atteintes dépassent largement la bande de fréquence de notre appareil de mesure qui s'étend de 50 KHz à 10 MHz. Aussi, en première approximation nous considérons comme constante diélectrique statique  $\epsilon_0$ , celle mesurée effectivement à 50 KHz, et comme constante à l'infini,  $\epsilon_\infty$ , celle mesurée à 9 MHz. L'approximation devrait être suffisante lorsque la bande d'absorption se situe au milieu de la plage de fréquence explorée, c'est-à-dire si l'on se place à une température pour laquelle la fréquence du maximum se situe entre les fréquences de 250 KHz et 2 MHz. Pour chacun des produits étudiés essayons de voir si les mesures expérimentales vérifient la théorie.

Nous donnons dans le tableau suivant; pour chacun de ces plastifiants à deux températures correspondant aux spécifications que nous nous sommes fixées pour la valeur de  $f_m$ , les valeurs de  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_\infty$ , celles de  $\epsilon''_m$ , calculées et mesurées.

.../..

TABLEAU 29

$\epsilon''_m$  mesuré et calculé d'après DEBYE

| Produit | t °C  | $\epsilon_0$ | $\epsilon_\infty$ | $\epsilon''_m$<br>calculé | $\epsilon''_m$<br>mesuré |
|---------|-------|--------------|-------------------|---------------------------|--------------------------|
| D.O.P.  | - 15° | 5,25         | 2,77              | 1,24                      | 1,85                     |
|         | - 23° | 5,35         | 2,60              | 1,38                      | 1,88                     |
| D.H.P.  | - 35° | 5,42         | 2,92              | 1,25                      | 1,55                     |
|         | - 44° | 5,51         | 2,79              | 1,36                      | 1,66                     |
| D.B.P.  | - 41° | 8,44         | 3,74              | 2,35                      | 2,44                     |
|         | - 49° | 7,04         | 3,09              | 1,98                      | 2,24                     |
| D.O.A.  | - 59° | 4,21         | 2,78              | 0,72                      | 0,96                     |
|         | - 64° | 4,17         | 2,79              | 0,69                      | 0,97                     |

La concordance est évidemment loin d'être parfaite et nous pouvons même assurer que les résultats sont en défaut avec ceux obtenus par d'autres expérimentateurs.

FUOSS et COLE, entre autres, ont en effet remarqué qu'habituellement la valeur obtenue pour  $\epsilon''_m$  était inférieure à la valeur prévue par la théorie

$$\epsilon''_m = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2} \quad (\text{voir partie théorique})$$

Il semble donc absolument anormal que dans notre cas nous nous trouvions en présence d'une valeur inférieure à celle que prévoit la théorie.

L'explication de ce phénomène anormal tient certainement au fait que les valeurs que nous avons adoptées pour  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_\infty$  ne sont pas les vraies, aux températures données.

Nous verrons d'ailleurs dans le paragraphe suivant, lorsque nous tracerons les cercles de COLE pour ces différentes températures que les valeurs extrapolées pour  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_\infty$  donnent des résultats calculés qui concordent mieux avec les résultats mesurés.

### 3.- Théorie de COLE -

COLE, après avoir éliminé dans les équations de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  le paramètre  $\omega$ , trouve que les deux composantes de la constante diélectrique vérifient l'équation d'un cercle, tracé dans le plan  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  (voir partie théorique, page 23). Les valeurs expérimentales trouvées étant toujours positives, c'est seulement la moitié positive de ce cercle qui est réel : c'est un demi-cercle, axé sur l'axe des  $\epsilon'$  et qui coupe celui-ci pour les valeurs de  $\epsilon''$  égales à 0, c'est-à-dire lorsque l'on sort de la gamme d'absorption - ces valeurs représenteront donc celles de  $\epsilon_0$  pour la valeur la plus forte et celle de  $\epsilon_\infty$  pour la plus faible.

Nous traçons ces demi-cercles dans les schémas suivants, pour quatre produits étudiés, aux températures indiquées :

|        |                |            |
|--------|----------------|------------|
| D.O.P. | - 15° et - 23° | figure 36  |
| D.H.P. | - 22° et - 44° | " 37       |
| D.O.A. | - 48° et - 64° | " 38       |
| D.B.P. | - 34° et - 49° | " 39 et 40 |

Nous observons que pour les D.O.P., D.H.P. et D.O.A. nous n'obtenons un demi-cercle parfait qu'aux plus basses températures, alors que pour des températures supérieures, nous n'avons qu'un arc de cercle dont le centre est situé légèrement en-dessous de l'axe des  $\epsilon'$ .

Pour les cas où nous n'avons qu'un arc de cercle, nous pouvons parfaitement déterminer ce lieu géométrique en chiffrant l'angle que fait le rayon issu de l'axe des  $\epsilon'$ . Pour ces trois produits étudiés, il est égal, respectivement :

pour le D.O.P. : à  $-15^\circ \text{ C}$ , à 20 degrés.

pour le D.H.P. : à  $-22^\circ \text{ C}$ , à 15 degrés.

pour le D.O.A. : à  $-48^\circ \text{ C}$ , à 12 degrés.

Pour ces produits-là, nous voyons qu'à ces températures, les temps de relaxation ne sont pas uniques, mais sont répartis autour d'une valeur moyenne  $\tau_0$  caractérisée par la fréquence du maximum de  $\epsilon''$ .

Aux plus basses températures, pour les D.O.P., D.H.P. et D.O.A., et aux deux températures citées pour le D.B.P., nous nous trouvons en présence d'un demi-cercle parfait. C'est donc qu'à ces températures nous n'avons plus qu'un dipôle unique. L'agitation thermique ayant beaucoup diminué, les dipôles sont beaucoup moins gênés dans leur mouvement pour suivre le champ électrique instantané. Ceci est confirmé d'ailleurs par la finesse des bandes d'absorption aux basses températures, alors qu'aux hautes températures on peut observer, sur les courbes de  $\epsilon''$ , que les bandes d'absorption sont nettement plus étalées.

Traçons maintenant les courbes représentant  $\log_e \frac{\epsilon_0 - \epsilon^*}{\epsilon^* - \epsilon_{\infty}}$  (où  $\epsilon^*$  est la constante diélectrique complexe) en fonction du  $\log_e$  de la fréquence. D'après COLE, nous obtenons une droite dont la

pente est égale à 1 lorsque le lieu géométrique  $\xi'$ ,  $\xi''$  est un demi-cercle. Nous pouvons voir sur la figure 41 cette droite tracée pour les D.O.P., D.H.P., D.B.P. et D.O.A. aux températures auxquelles les courbes de COLE sont des demi-cercles. La pente de cette droite est bien 1.

Essayons, maintenant que nous pouvons préciser les valeurs de  $\xi_0$  et  $\xi_\infty$  par extrapolation sur les cercles de COLE, de vérifier la deuxième du second groupe de formules de DEBYE.

TABLEAU 30

$\xi''_m$  mesuré et calculé d'après les valeurs de  $\xi_0$  et  $\xi_\infty$  données  
par extrapolation des cercles de  
COLE

| Produit | Température | $\xi_0$ | $\xi_\infty$ | $\xi''_m$<br>calculé | $\xi''_m$<br>mesuré |
|---------|-------------|---------|--------------|----------------------|---------------------|
| D.O.P.  | - 23°       | 5,29    | 2,30         | 1,49                 | 1,88                |
| D.H.P.  | - 44°       | 5,68    | 2,51         | 1,58                 | 1,66                |
| D.B.P.  | - 49°       | 7,26    | 2,73         | 2,26                 | 2,24                |
| D.O.A.  | - 64°       | 4,34    | 2,45         | 0,95                 | 0,97                |

Dans ce tableau les résultats sont beaucoup plus concordants. Les valeurs mesurées de  $\epsilon''_m$  pour le D.O.P. et le D.H.P. sont encore en excès sur les valeurs calculées, ce qui peut s'expliquer par des erreurs d'extrapolation, mais, par contre, pour le D.B.P. et le D.O.A. l'accord de la théorie et de l'expérience est absolument parfait.

#### 4.- Anomalies observées -

Lorsqu'on observe attentivement les courbes de la composante wattée  $\epsilon''$  de la constante diélectrique et celles de la composante déwattée  $\epsilon'$ , surtout les courbes isofréquences en fonction de la température, nous remarquons que, l'allure générale restant identique pour tous les corps, certaines particularités apparaissent pour certaines de ces courbes.

##### a) Allure générale des courbes -

Les courbes de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  ont des formes comparables entre elles pour tous les diesters étudiés, mais ce sont celles observées pour le di-octyl-phthalate qui sont les plus caractéristiques.

Pour ce dernier, les variations de  $\epsilon'$  sont tout à fait conformes à la théorie : pour une même fréquence, lorsque la température décroît,  $\epsilon'$  commence à croître, du fait de la contraction volumique. Puis apparaît le phénomène de dispersion caractéristique de la courbe en S : décroissance de  $\epsilon'$ . Enfin,  $\epsilon'$  se stabilise, puis recommence à croître plus lentement lorsque la température diminue : la contribution de la polarisation dipolaire à la constante diélectrique a disparu et il n'existe plus que la polarisation atomique et électronique

(théorie de MOSSOTTI). La valeur voisine de 2,5 à laquelle se fixe d'ailleurs  $\xi'$  nous permet de penser qu'aux basses températures le produit est encore un liquide ; nous pouvons même affirmer que nous nous trouvons en présence d'un liquide en surfusion, dès la température ambiante pour les composés les plus lourds. En effet, le di-méthyl-phtalate fond à 0° après cristallisation, le di-éthyl-phtalate fond à 11°, mais nous avons eu beaucoup de mal à l'obtenir cristallisé. Aucun des autres plastifiants n'a pu être obtenu à l'état cristallisé. Ceci confirme les observations faites à propos de la mesure de la viscosité mécanique.

Pour le D.O.P. également, les variations de  $\xi''$  sont nettes : une courbe en cloche caractéristique, dont le maximum va en croissant lorsque la température diminue. Ceci s'explique encore par le fait de la contraction qui, en augmentant les valeurs de  $\xi_0$  plus que celles de  $\xi_\infty$  augmente la demi-différence de ces deux constantes (second groupe de formules de DEBYE). La largeur à mi-hauteur du pic va en diminuant également avec la température, ce que l'on peut expliquer par le fait que l'agitation thermique allant en diminuant, la rotation des dipôles est bien moins gênée par le milieu ambiant : les dipôles étant plus semblables entre eux, il y a affinement de la bande d'absorption.

#### b) Anomalies -

Lorsque maintenant on observe les courbes de  $\xi'$  pour les autres plastifiants étudiés, on retrouve le même phénomène général : augmentation, diminution et stabilisation. Mais un autre phénomène apparaît lorsque la fréquence augmente pour atteindre les valeurs supérieures à 3 MHz :

$\xi'$  augmente avec la fréquence pour atteindre des valeurs supérieures à celles obtenues aux plus basses fréquences et à la même température.

Les anomalies observées sur les courbes de  $\xi''$  sont encore plus nettes. Pour le D.B.P., il semble que la courbe est inversée, les valeurs des maxima de  $\xi''$  vont en croissant avec la température. Pour le D.H.P., le D.E.P., le D.O.A. et le D.O.S., les deux phénomènes sont visibles : lorsque la température décroît il y a d'abord une diminution de  $\xi''$ , un minimum et une augmentation.

Plusieurs explications sont possibles à ce phénomène. On peut, en premier lieu, attribuer ces anomalies à des imperfections de mesures dues à l'appareillage. Si c'était là l'explication, on ne s'explique pas pourquoi le phénomène n'apparaît pas dans les mesures faites sur le D.O.P. On peut encore accuser des impuretés présentes dans les échantillons, mais alors les mesures ne seraient pas reproductibles. Or, nous avons retrouvé le même phénomène sur les trois mesures faites pour le D.O.A. et les deux sur le D.B.P., alors qu'il n'est jamais apparu sur les quatre mesures faites sur le D.O.P., toutes les mesures étant faites sur des échantillons prélevés à des dates très différentes. Seule l'eau peut se rencontrer comme impureté gênante, à une concentration pratiquement constante, et il y en a autant dans tous ces produits (de l'ordre de 0,2 g/kg). Il semble donc évident que ce phénomène tient à la structure des molécules. On pourrait supposer que chacun des produits étudiés est constitué par deux dipôles (les deux fonctions esters) et il est possible qu'à une certaine température, l'un des dipôles soit gelé : sa contribution à la polarisation disparaît alors, et le maximum de  $\xi''$  diminue. Seul le second dipôle participe à la polarisation du milieu. Mais,

contre cette théorie on peut trouver un argument car les variations de  $\xi'$  ne sont plus alors conformes à la théorie ;  $\xi'$  devrait en effet croître à ces températures pour toutes les fréquences, mais en commençant par les plus basses, car le phénomène qui se produirait pour des hautes fréquences devrait, à plus forte raison, apparaître pour des pulsations moins rapides.

Une dernière hypothèse peut être envisagée : peut-être se trouve-t-on à des fréquences telles que commencent à apparaître des résonnances mécaniques intérieures entre certains éléments peu amortis. Cette hypothèse mériterait cependant confirmation et, en définitif, nous n'avons pas pu émettre une théorie qui soit vraiment valable.

#### 5.- Conclusion -

L'étude diélectrique que nous avons conduite plus spécialement sur quatre plastifiants diesters nous permet de tirer plusieurs conclusions.

Nous avons pu voir en premier lieu que du point de vue qualitatif la théorie de DEBYE s'appliquait entièrement à ces molécules dipolaires : les phénomènes étudiés présentaient une parfaite similitude avec ceux que prévoyait la théorie. Du point de vue quantitatif, nous avons vu que la **valeur** mesurée pour le maximum de  $\xi''$  concordait avec la **valeur** calculée alors que, par contre, le rayon moléculaire trouvé par la relation qui relie le temps de relaxation à la viscosité et à la température absolue, est beaucoup plus faible que celui trouvé par la densité et le poids moléculaire.

Nous avons également vu que l'allure de l'enveloppe des sommets de  $\xi''$  pour différentes températures, n'avait pas une forme prévisible à partir de la théorie. Nous avons examiné plusieurs explications de ce phénomène, **mais** aucune ne nous a semblé assez démonstrative.



REFERENCE DU CHAPITRE II

(1) - J.L. ECK -

Contribution à l'étude des semi-conducteurs liquides  
thèse de Doctorat, (Montpellier) - Masson éditeur 1948 -

- o -



#### IV - C H A P I T R E    III

#### E T U D E   D I E L E C T R I Q U E    du    P.V.C.    P L A S T I F I E

-o-

#### A) - ETUDE THEORIQUE DE LA PLASTIFICATION -

Le chlorure de polyvinyle présente dans un grand intervalle de température une grande rigidité. La plastification consiste à diminuer cette rigidité par mélange avec les plastifiants. La plastification s'avère nécessaire pour obtenir un objet plus souple à la température ordinaire et aux basses températures ; elle permet également d'abaisser la température de façonnage du P.V.C.

#### 1.- Interaction P.V.C. - plastifiant - considérations théoriques -

L'existence du système polymère-plastifiant (c'est-à-dire la compatibilité) obéit au deuxième principe de la thermodynamique. En appelant  $\Delta G$  la variation d'enthalpie,  $\Delta F$  la variation d'énergie libre, et  $\Delta S$  la variation d'entropie, on a :

$$\Delta F = \Delta G - T \Delta S \quad \dots (I)$$

Or,  $\Delta F$  doit être négatif pour qu'il y ait compatibilité, sinon il y aurait séparation des phases, car elle serait libératrice

d'énergie.

Il est certain que dans cette équation,  $\Delta G$  n'est pas nul, comme dans le cas d'une solution idéale, sans quoi  $\Delta F$  serait toujours négatif et les plastiques seraient compatibles avec n'importe quel liquide.

En pratique, le plastifiant possède une affinité d'ordre polaire avec le polymère ce qui donne une exothermicité ( $\Delta G$  négatif), ou inversement ( $\Delta G$  positif), il faut lui fournir une énergie thermique pour l'introduire dans les mailles du réseau du polymère, afin d'équilibrer la résistance élastique de ce réseau.

$\Delta G$  n'est donc pas nul et peut être exprimé par une formule du type Van der WAALS :

$$\Delta G = \alpha v_2^2$$

dans laquelle  $\alpha$  est un paramètre et  $v_2$  la proportion volumique du polymère.

L'examen de la courbe de tension de vapeur du polymère plastifié montre d'ailleurs qu'il ne suit pas la loi de RAOULT vis à vis du plastifiant : le P.V.C. ne se comporte pas comme une molécule unique, mais comme un ensemble de molécules partielles (de cellules) groupant elles-mêmes un certain nombre d'éléments monomériques.

La variation d'entropie  $\Delta S$  est exprimable par l'équation statistique de BOLTZMANN,

$$\Delta S = K \log_e \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!} \quad \dots (II)$$

$n_1$  étant le nombre de molécules de plastifiant mis en contact avec  $n_2$  molécules de polymères. De cette équation on tire :

$$\Delta F = R.T. \log_e x_1 \quad \dots (III)$$

(avec  $x_1$  proportion moléculaire de plastifiant).

Mais, dans la formule (II) il convient alors de remplacer  $n_2$  par  $m n_2$ ,  $m$  étant précisément le nombre moyen de cellules constituées par chaque molécule du polymère. L'expression de  $\Delta F$  sera donc modifiée par un terme correctif  $\beta$  et par la nouvelle considération des volumes moléculaires du plastifiant et du polymère découlant de cette notion de cellules.

FLORY (1) et HUGGINS (2) ont conçu la répartition du plastifiant dans le polymère comme des gouttelettes enserrées dans un réseau dont les dimensions des cellules peuvent être déterminées statistiquement. Ce sont les variations d'énergie libre dans chaque cellule qui conditionnent la compatibilité.

Par ces considérations on arrive à une nouvelle équation de  $\Delta F$ , l'équation de FLORY-HUGGINS :

$$-\Delta F = RT \frac{V_1}{V_2} v_2 + RT \left( \frac{1}{2} - \mu \right) v_2^2 + RT \frac{v_2^3}{3} \dots (IV)$$

dans laquelle  $V_1$  et  $V_2$  sont les volumes partiels du plastifiant et du polymère,  $T$  la température absolue et  $R$  la constante des gaz.

Dans cette équation apparaît le paramètre  $\mu$  qui devient le paramètre de compatibilité d'un plastifiant. Ce paramètre est actuellement encore une des meilleures expressions de la compatibilité d'un système P.V.C. - plastifiant. Pour que le plastifiant soit complètement compatible, il faut que  $\mu$  soit inférieur à 0,54. Pour  $\mu$  supérieur à cette valeur, le plastifiant risque d'exsuder.

Dans le tableau suivant, nous donnons les valeurs de  $\mu$  d'après DOTY et ZABLE (3) à 53° et 76° pour quelques-uns des plastifiants que nous avons étudiés :

.../..

TABIEAU 31

Valeurs du paramètre  $\mu$ , à 53° et 76°, d'après DOTY et ZABLE

| Plastifiant       | Valeur de $\mu$ |        |
|-------------------|-----------------|--------|
|                   | 53°             | 76°    |
| Phtalate d'éthyle | 0,42            | 0,40   |
| " de butyle       | - 0,04          | - 0,01 |
| " d'octyle        | 0,01            | 0,03   |
| Adipate d'octyle  | 0,35            |        |
| Sébaçate d'octyle | 0,59            | 0,57   |

Ce paramètre  $\mu$  n'est d'ailleurs pas une simple conception mathématique, car il a été vérifié que la valeur de  $\mu$  influait sur de nombreuses autres propriétés du P.V.C. plastifié.

Ainsi, BOYER et SPENCER (4) ont pu mettre en évidence une relation entre  $\mu$  et la température de fragilité au froid : plus  $\mu$  est faible, plus basse est cette température et meilleure la plastification.

WARTMAN et FRISSEL (5) ont relié également la résistance à la migration à ce paramètre  $\mu$  : ainsi, l'adipate d'octyle ( $\mu = 0,35$ ) migre moins que l'adipate de décyle ( $\mu = 0,59$ ) malgré sa plus faible viscosité, et partant, sa plus grande mobilité.

## 2.- Théorie dipolaire de la plastification -

La notion dipolaire de l'interaction polymère-plastifiant s'est dégagée peu à peu des acquisitions expérimentales. C'est LEUCHS (6) le premier, puis WELLING (7) qui ont groupé l'ensemble des éléments expérimentaux dans des exposés qui constituent la théorie dipolaire de la plastification.

Le P.V.C. est un polymère dans lequel les chlores sont disposés au hasard de part et d'autre des atomes de carbone. Il en résulte d'une part, une structure amorphe et, d'autre part, des dipôles C - Cl dont les polarités opposées peuvent créer, d'une chaîne polymérique à l'autre, des pôles d'attraction. Ces pôles assurent la rigidité du P.V.C. par la formation d'un réseau tridimensionnel.

Le plastifiant agit en s'attaquant à ces points cadencés, en interposant son propre dipôle qui doit être de force sensiblement comparable à celle des dipôles du P.V.C. ( $2 \cdot 10^{-18}$  d'après FUOSS).

Les plastifiants tels le D.O.P. qui possèdent deux groupes fortement polaires reliés par un noyau benzénique fortement polarisable par induction, peuvent s'insérer entre deux chaînes de P.V.C. et constituer une charnière. Par contre, les adipates et sébaçates qui ont deux fonctions polaires, mais pas de noyau polarisable, ne peuvent se fixer que sur une chaîne de polymère et constituent un plastifiant non-charnière.

Cette théorie dipolaire est en parfait accord avec les faits suivants :

- Les plastifiants possédant le noyau aromatique attaquent plus facilement le P.V.C. et le ramollissent à température plus basse : D.O.P. plus gélifiant que le D.O.A.

- Les plastifiants sans noyau polarisable, plastifiants non-charnière, tel le D.O.A., sont les plus efficaces parce qu'ils rompent entièrement les points cadénassés.
- Les plastifiants faiblement polaires (monoesters aliphatiques) sont insuffisamment fixés et exsudent.
- Les plastifiants trop fortement polaires (oxalate d'éthyle), se préfèrent à eux-mêmes et ne sont pas compatibles.

Cette théorie dipolaire a donc l'avantage de relier la notion d'efficacité déterminée par les mesures diélectriques à celle du paramètre thermodynamique de compatibilité. <sup>1</sup>.

### 3.- Propriétés diélectriques du P.V.C. plastifié -

#### a) Exposé général -

La théorie dipolaire de la plastification nous apprend que le plastifiant interpose ses propres dipôles entre ceux du polymère ; nous pouvons penser que, de ce fait, il perd sa personnalité au profit du compound final : du point de vue diélectrique, il n'agit donc pas comme un solvant, mais il prend part aux propriétés dipolaires finales du produit ainsi formé. Nous savons également que ce plastifiant en brisant les points cadénassés du polymère, va diminuer énormément la viscosité interne du P.V.C., rendant ainsi de la liberté aux dipôles. Leur temps de relaxation, qui est proportionnel à la viscosité, sera donc diminué et ils auront ainsi plus de facilité à suivre les variations du champ.

Nous devons donc nous attendre à ce que l'addition de plastifiant à un polymère soit comparable à une élévation de

température à fréquence fixe, ou à une diminution de fréquence à température fixe. C'est ce que trouvent R. MEAD et COLL (8) dans leurs expériences sur le P.V.C. plastifié avec du D.O.P., aux fréquences 60 Hz, 600 Hz et 6000 Hz, et aux températures de 40° et 60°. DIKE et MILLANE (9) vont même plus loin et comparent les pertes mécaniques et les pertes diélectriques pour le P.V.C.-D.O.P. à différentes concentrations. Ils aboutissent à la même conclusion :

A fréquence et température fixes, l'augmentation de plastifiant détermine une augmentation de  $\epsilon''$  et de  $\epsilon'$ . Pour une certaine valeur de la concentration,  $\epsilon''$  passe par un maximum, et lorsque la concentration augmente, il redescend vers la valeur 0. Par contre,  $\epsilon'$  croît sous la forme d'une courbe en S caractéristique.

WURSTLIN (10) a même considéré les mesures diélectriques comme un moyen d'apprécier l'efficacité d'un plastifiant. Il détermine la valeur  $\Delta T$ , différence de température entre le point de transition (sommet de la courbe de  $t_g \delta$ ) du polymère seul et celui du polymère plastifié.

#### b) Temps de relaxation -

Du fait de la non-homogénéité moléculaire du polymère plastifié, nous devons nous attendre à une répartition importante des temps de relaxation. La conséquence sera un aplanissement des courbes d'absorption qui posséderont une largeur à mi-hauteur, d'autant plus grande que la répartition sera plus importante, et une valeur du maximum inférieure à celle prévue par la théorie. C'est ce qu'ont montré KIRKWOOD et FUOSS (11) qui calculent la distribution du temps de relaxation d'après une distribution exponentielle de la longueur de la chaîne. KUHN (12) a montré que pour un filet de molécules supposé formé d'éléments filiformes

(ou pour ses éléments en solution), il ne pouvait pas y avoir un seul temps de relaxation, mais bien un spectre de temps de relaxation. WOLF (13) a même montré qu'à partir d'une concentration supérieure à 60 % pour le D.O.P., dans le P.V.C., on voit apparaître, sur la courbe de  $t_g \delta$  en fonction de la température, à la fréquence de 10 MHz, un second maximum à plus basse température. Ce maximum se précise de plus en plus pour de plus hautes concentrations de D.O.P. Il l'attribue au "plastifiant libre" dont les dipôles ne sont pas accouplés à ceux du P.V.C.

Cette répartition des temps de relaxation est encore mise en évidence par le tracé des courbes de COLE, en portant  $\xi''$  en fonction de  $\xi'$ . C'est ainsi que FUOSS (14) montre que dans le système P.V.C. - Di-phényl, le lieu géométrique  $\xi'' = f(\xi')$  est un arc de cercle dont le centre est situé très en-dessous de l'axe des  $\xi'$ .

Tous les expérimentateurs semblent donc bien d'accord pour trouver que le P.V.C. plastifié est un produit polaire dont la réponse à un champ alternatif est comparable à celle prévue par DEBYE. Les différences d'avec la théorie peuvent être attribuées selon eux, à une grande répartition des temps de relaxation due à la présence d'une infinité de dipôles différents les uns des autres. Ceci est d'ailleurs conforme à l'image que la théorie dipolaire de la plastification nous donne du polymère.

## B) - PARTIE EXPERIMENTALE -

Nous allons montrer dans cette partie quelle est l'influence des deux plastifiants D.O.P. et D.O.A. sur le P.V.C. Ceci nous conduira à étudier différentes concentrations de plastifiants

en faisant varier la fréquence et la température. Nous tracerons les courbes de  $t_g$ ,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  sous forme d'isothermes et d'isofréquences et nous construirons les lieux géométriques

$$\epsilon'' = f(\epsilon')$$

### 1.- Produits utilisés - Technique de mise en oeuvre -

Nous avons choisi comme P.V.C. de référence, le polymère 239 D. de chez SOLVIC. C'est un P.V.C. préparé spécialement pour usages diélectriques dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Coefficient de Fikentscher (15)  $K = 65 \pm 2$

Ce coefficient caractérise un haut poids moléculaire ; il est calculé d'après la formule :

$$\text{Loge } v_r = \frac{75 K^2}{1 + 1,5 Kc} + Kc$$

dans laquelle  $v_r$  est la viscosité relative d'une solution de polymère dans un solvant, et  $c$  la concentration.

- Diamètre moyen des particules : environ 0,15 mm
- Poids spécifique réel 1,4
- Poids spécifique après tassement 0,5 - 0,6
- Teneur en chlore 565 g/kg.

Les plastifiants utilisés sont ceux fournis par "LES USINES DE MELLE" qualité R (diélectrique) et peuvent être considérés comme des produits chimiquement purs.

Pour la mise en oeuvre, nous avons utilisé un stabilisant la Tribase, constitué par un sel d'un acide organique et d'un métal lourd, le plomb. Les chlores libérés par le traitement thermique du P.V.C. sont captés par le plomb, ce qui évite une dégradation de la substance. Cette tribase a été utilisée à raison de 6 % du P.V.C. mis en oeuvre.

Nous avons préparé des plasques d'environ 1 millimètre d'épaisseur ou moins, à partir de ces matières premières, en opérant de la façon suivante :

Le mélange P.V.C. - plastifiant - tribase, bien homogénéisé au mortier, est malaxé 10 minutes à 140-150° entre cylindres animés de vitesses différentes et dont l'écartement est progressivement ramené de 5/10 à 15/20 mm. Le crêpe obtenu est soumis 3 minutes au calendrage, opération s'effectuant avec même vitesse des deux cylindres. Une plaque de 30-60 g est ensuite prélevée et traitée à la presse sous 50 t/cm<sup>2</sup> pendant 1 minute à 140°. On démoule après refroidissement lent jusqu'à 80°.

## 2.- Résultats expérimentaux -

Les mesures ont été conduites comme pour les plastifiants, dans la gamme des fréquences 50 KHz - 5 MHz, mais pour des températures comprises entre l'ambiante et 140°. Ceci est dû au fait que les dipôles, étant moins libres, il a fallu augmenter la température afin de diminuer la viscosité interne du compound. Une autre variable que nous avons fait jouer est la concentration du plastifiant : elle est égale, pour le D.O.P. et le D.O.A., aux valeurs suivantes : 15; 25; 33,3; 40 et 50 %.

Nous donnons dans les tableaux suivants les valeurs de  $\tan \delta$ ,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  pour les mélanges P.V.C. - D.O.P. et P.V.C. - D.O.A. aux concentrations citées plus haut.

Tableau 32

Valeurs de  $\text{tg. } \delta$ ,  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  pour D.O.P. - P.V.C. 15-85

| Températures<br>Fréquences | 22°                 | 51°                  | 65°               | 83°                  | 92°                  | 124°                 | 141°                 |              |
|----------------------------|---------------------|----------------------|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------|
| 50 KHz                     | $2.7 \cdot 10^{-2}$ | $5.65 \cdot 10^{-2}$ | $8 \cdot 10^{-2}$ | $1.52 \cdot 10^{-1}$ | $1.66 \cdot 10^{-1}$ | $1.32 \cdot 10^{-1}$ | $9 \cdot 10^{-2}$    | tg. $\delta$ |
| 90 -                       | 2.34 -              | 5 -                  | 7.5 -             | 1.39 -               | 1.52 -               | 1.42 -               | $1.02 \cdot 10^{-1}$ |              |
| 200 -                      | 2 -                 | 3.9 -                | 6.75 -            | 1.4 -                | 1.59 -               | 1.64 -               | 1.34 -               |              |
| 400 -                      | 2.1 -               | 3.76 -               | 6.1 -             | 1.32 -               | 1.58 -               | 1.8 -                | 1.58 -               |              |
| 700 -                      | 1.94 -              | 3.75 -               | 6.4 -             | 1.08 -               | 1.46 -               | 1.94 -               | 1.78 -               |              |
| 1.2 MHz                    | 1.94 -              | 2.4 -                | 4 -               | 1.04 -               | 1.46 -               | 2.05 -               | 2.04 -               |              |
| 2 -                        | 1.96 -              | 3.15 -               | 5.35 -            | $9.4 \cdot 10^{-2}$  | 1.36 -               | 1.92 -               | 1.92 -               |              |
| 5 -                        | 2 -                 | 3 -                  | 4.85 -            | 8.4 -                | 1.13 -               | 1.83 -               | 2.23 -               |              |

|         |      |        |      |      |      |      |      |                |
|---------|------|--------|------|------|------|------|------|----------------|
| 50 KHz  | 1.89 | 1.90   | 2.27 | 3.44 | 3.99 | 4.48 | 4.98 | $\varepsilon'$ |
| 90 -    | 1.95 | 2.05   | 2.21 | 3.29 | 3.83 | 4.19 | 4.90 |                |
| 200 -   | 1.96 | 2.05 - | 2.19 | 3.11 | 3.53 | 3.91 | 4.53 |                |
| 400 -   | 1.94 | 2.03   | 2.16 | 2.96 | 3.31 | 3.63 | 4.27 |                |
| 700 -   | 1.84 | 1.92   | 2.02 | 2.82 | 3.10 | 3.29 | 3.94 |                |
| 1,2 MHz | 1.96 | 2.04   | 2.15 | 2.82 | 3.03 | 3.31 | 3.85 |                |
| 2 -     | 1.91 | 1.98   | 2.03 | 2.77 | 2.94 | 3.05 | 3.47 |                |
| 5 -     | 1.92 | 2.03   | 2.09 | 2.86 | 3.06 | 2.97 | 3.28 |                |

|         |       |       |       |       |       |       |       |                 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| 50 KHz  | 0.05  | 0.10  | 0.18  | 0.523 | 0.662 | 0.591 | 0.448 | $\varepsilon''$ |
| 90 -    | 0.045 | 0.102 | 0.166 | 0.457 | 0.582 | 0.595 | 0.500 |                 |
| 200 -   | 0.04  | 0.08  | 0.148 | 0.435 | 0.561 | 0.641 | 0.607 |                 |
| 400 -   | 0.04  | 0.09  | 0.131 | 0.390 | 0.523 | 0.653 | 0.674 |                 |
| 700 -   | 0.035 | 0.072 | 0.129 | 0.304 | 0.452 | 0.638 | 0.701 |                 |
| 1,2 MHz | 0.038 | 0.05  | 0.086 | 0.293 | 0.442 | 0.678 | 0.785 |                 |
| 2 -     | 0.036 | 0.062 | 0.108 | 0.260 | 0.400 | 0.585 | 0.666 |                 |
| 5 -     | 0.038 | 0.04  | 0.101 | 0.240 | 0.346 | 0.543 | 0.731 |                 |



Tableau 33

Valeurs de  $\text{tg } \delta$ ,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  pour le mélange D.O.P. - P.V.C. 25 - 75

| Températures<br>Fréquences | 21°                  | 46°                  | 67°                  | 89°                  | 102°                 | 117°                 | 135°                 |                     |
|----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| 50 KHz                     | $0.54 \cdot 10^{-1}$ | $1.06 \cdot 10^{-1}$ | $1.28 \cdot 10^{-1}$ | $1.17 \cdot 10^{-1}$ | $1.13 \cdot 10^{-1}$ | $0.94 \cdot 10^{-1}$ | $0.57 \cdot 10^{-1}$ | $\text{tg } \delta$ |
| 100 -                      | 0.53 -               | 0.94 -               | 1.18 -               | 1.16 -               | 1.14 -               | 1.02 -               | 0.72 -               |                     |
| 200 -                      | 0.54 -               | 1 -                  | 1.36 -               | 1.44 -               | 1.26 -               | 1.3 -                | 1.05 -               |                     |
| 400 -                      | 0.45 -               | 0.89 -               | 1.35 -               | 1.54 -               | 1.56 -               | 1.54 -               | 1.32 -               |                     |
| 700 -                      | 0.46 -               | 0.79 -               | 1.38 -               | 1.7 -                | 1.66 -               | 1.68 -               | 1.56 -               |                     |
| 1,2 MHz                    | 0.42 -               | 0.87 -               | 1.36 -               | 1.78 -               | 1.76 -               | 1.86 -               | 1.9 -                |                     |
| 2 -                        | 0.39 -               | 0.76 -               | 1.22 -               | 1.64 -               | 1.64 -               | 1.85 -               | 1.98 -               |                     |
| 5 -                        | 0.36 -               | 0.6 -                | 1.1 -                | 1.58 -               | 1.6 -                | 1.9 -                | 2.3 -                |                     |

|         |      |      |      |      |      |      |      |             |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|
| 50 KHz  | 2.47 | 2.82 | 3.40 | 4.13 | 4.37 | 4.88 | 5.74 | $\epsilon'$ |
| 100 -   | 2.45 | 2.72 | 3.24 | 3.91 | 4.13 | 4.52 | 5.55 |             |
| 200 -   | 2.38 | 2.57 | 3.05 | 3.70 | 3.84 | 4.40 | 5.26 |             |
| 400 -   | 2.42 | 2.61 | 2.93 | 3.54 | 3.61 | 4.11 | 5.05 |             |
| 700 -   | 2.29 | 2.41 | 2.71 | 3.20 | 3.38 | 3.84 | 4.68 |             |
| 1,2 MHz | 2.31 | 2.40 | 2.63 | 3.05 | 3.18 | 3.51 | 4.36 |             |
| 2 -     | 2.34 | 2.43 | 2.65 | 3.03 | 3.12 | 3.48 | 4.20 |             |
| 5 -     | 2.40 | 2.49 | 2.65 | 3.00 | 3.03 | 3.33 | 3.92 |             |

|         |       |       |       |       |       |       |       |              |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|
| 50 KHz  | 0.133 | 0.300 | 0.435 | 0.483 | 0.494 | 0.458 | 0.327 | $\epsilon''$ |
| 100 -   | 0.130 | 0.256 | 0.382 | 0.453 | 0.471 | 0.461 | 0.400 |              |
| 200 -   | 0.128 | 0.257 | 0.415 | 0.533 | 0.484 | 0.572 | 0.552 |              |
| 400 -   | 0.109 | 0.232 | 0.395 | 0.545 | 0.563 | 0.677 | 0.666 |              |
| 700 -   | 0.105 | 0.190 | 0.374 | 0.544 | 0.561 | 0.645 | 0.730 |              |
| 1,2 MHz | 0.111 | 0.209 | 0.358 | 0.543 | 0.560 | 0.653 | 0.828 |              |
| 2 -     | 0.091 | 0.185 | 0.323 | 0.497 | 0.512 | 0.647 | 0.831 |              |
| 5 -     | 0.086 | 0.150 | 0.292 | 0.474 | 0.485 | 0.633 | 0.902 |              |



Tableau 34

Valeurs de  $\operatorname{tg} \delta$ ,  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  pour le mélange D.O.P. - P.V.C. 33,3-66,6

| Températures<br>Fréquences | 22°            | 44°           | 61°            | 81°            | 103°           | 118°           | 142°           |                            |
|----------------------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------|
| 50 KHz                     | 1.28 $10^{-1}$ | 1.5 $10^{-1}$ | 1.58 $10^{-1}$ | 1.28 $10^{-1}$ | 1.03 $10^{-1}$ | 0.74 $10^{-1}$ | 0.38 $10^{-1}$ | $\operatorname{tg} \delta$ |
| 100 -                      | 1.08 -         | 1.32 -        | 1.4 -          | 1.3 -          | 1.08 -         | 0.8 -          | 0.36 -         |                            |
| 200 -                      | 1.12 -         | 1.48 -        | 1.66 -         | 1.66 -         | 1.43 -         | 1.12 -         | 0.58 -         |                            |
| 400 -                      | 1.02 -         | 1.32 -        | 1.6 -          | 1.78 -         | 1.65 -         | 1.38 -         | 0.87 -         |                            |
| 700 -                      | 1.1 -          | 1.42 -        | 1.76 -         | 1.97 -         | 1.94 -         | 1.62 -         | 1.08 -         |                            |
| 1,2 MHz                    | 1.01 -         | 1.43 -        | 1.74 -         | 2.15 -         | 2.25 -         | 2.07 -         | 1.48 -         |                            |
| 2 -                        | 0.85 -         | 1.22 -        | 1.55 -         | 1.95 -         | 2.1 -          | 2.1 -          | 1.69 -         |                            |
| 5 -                        | 0.77 -         | 1.05 -        | 1.41 -         | 1.84 -         | 2.17 -         | 2.4 -          | 2.3 -          |                            |

|         |      |      |      |      |      |      |      |                |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|----------------|
| 50 KHz  | 3.33 | 3.80 | 4.46 | 5.28 | 5.87 | 6.37 | 6.74 | $\varepsilon'$ |
| 100 -   | 3.16 | 3.58 | 4.23 | 4.97 | 5.64 | 6.29 | 6.60 |                |
| 200 -   | 3.02 | 3.37 | 3.91 | 4.91 | 5.17 | 5.89 | 6.35 |                |
| 400 -   | 3.01 | 3.34 | 4.39 | 4.32 | 5.02 | 5.68 | 6.24 |                |
| 700 -   | 2.77 | 2.95 | 3.28 | 3.84 | 4.40 | 5.33 | 5.95 |                |
| 1,2 MHz | 2.67 | 2.84 | 3.16 | 3.52 | 4.04 | 4.75 | 5.55 |                |
| 2 -     | 2.79 | 2.85 | 3.13 | 3.51 | 4.03 | 4.59 | 5.36 |                |
| 5 -     | 2.73 | 2.96 | 3.13 | 3.41 | 3.78 | 4.27 | 4.95 |                |

|         |       |       |       |       |       |       |       |                 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| 50 KHz  | 0.426 | 0.570 | 0.705 | 0.676 | 0.622 | 0.471 | 0.256 | $\varepsilon''$ |
| 100 -   | 0.341 | 0.472 | 0.592 | 0.646 | 0.609 | 0.503 | 0.238 |                 |
| 200 -   | 0.338 | 0.499 | 0.649 | 0.649 | 0.739 | 0.660 | 0.368 |                 |
| 400 -   | 0.307 | 0.441 | 0.702 | 0.769 | 0.863 | 0.784 | 0.543 |                 |
| 700 -   | 0.305 | 0.419 | 0.577 | 0.756 | 0.854 | 0.863 | 0.643 |                 |
| 1.2 MHz | 0.270 | 0.406 | 0.550 | 0.757 | 0.909 | 0.776 | 0.821 |                 |
| 2 -     | 0.237 | 0.459 | 0.485 | 0.684 | 0.846 | 0.964 | 0.906 |                 |
| 5 -     | 0.210 | 0.311 | 0.441 | 0.627 | 0.820 | 1.024 | 1.038 |                 |



Tableau 35

Valeurs de  $\text{tg } \delta$ ,  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  pour le mélange D.O.P. - P.V.C. 40-60

| Températures<br>Fréquences | 22°                 | 32°                  | 43°                  | 53°                  | 61°                  | 71°                  | 82°                  | 94°                  | 96°                  | 109°                 |                     |
|----------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| 50 KHz                     | $1.5 \cdot 10^{-1}$ | $1.54 \cdot 10^{-1}$ | $1.52 \cdot 10^{-1}$ | $1.45 \cdot 10^{-1}$ | $1.23 \cdot 10^{-1}$ | $1.07 \cdot 10^{-1}$ | $1.02 \cdot 10^{-1}$ | $0.87 \cdot 10^{-1}$ | $0.78 \cdot 10^{-1}$ | $0.55 \cdot 10^{-1}$ | $\text{tg } \delta$ |
| 100 -                      | 1.3 -               | 1.4                  | 1.39 -               | 1.4 -                | 1.32 -               | 1.09 -               | 1.08 -               | 0.92 -               | 0.85 -               | 0.63 -               |                     |
| 200 -                      | 1.42 -              | 1.55                 | 1.62 -               | 1.65 -               | 1.63 -               | 1.49 -               | 1.46 -               | 1.27 -               | 1.2 -                | 0.91 -               |                     |
| 400 -                      | 1.37 -              | 1.54                 | 1.57 -               | 1.78 -               | 1.78 -               | 1.72 -               | 1.69 -               | 1.56 -               | 1.46 -               | 1.18 -               |                     |
| 700 -                      | 1.27 -              | 1.51                 | 1.63 -               | 1.76 -               | 1.92 -               | 1.92 -               | 1.9 -                | 1.75 -               | 1.71 -               | 1.41 -               |                     |
| 1,2 MHz                    | 1.3 -               | 1.58                 | 1.66 -               | 1.89 -               | 2.12 -               | 2.16 -               | 2.08 -               | 2.09 -               | 2.05 -               | 1.81 -               |                     |
| 2 -                        | 1.18 -              | 1.4                  | 1.48 -               | 1.65 -               | 1.93 -               | 2.03 -               | 2.01 -               | 2.1 -                | 2.05 -               | 1.92 -               |                     |
| 5 -                        | 1.1 -               | 1.25                 | 1.41 -               | 1.53 -               | 1.81 -               | 2.02 -               | 2.04 -               | 2.19 -               | 2.27 -               | 2.3 -                |                     |

|         |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |                |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------------|
| 50 KHz  | 3.85 | 4.14 | 4.39 | 4.85 | 5.32 | 5.65 | 5.91 | 6.06 | 6.24 | 6.52 | $\varepsilon'$ |
| 100 -   | 3.65 | 3.77 | 4.09 | 4.61 | 5.02 | 5.44 | 5.61 | 5.90 | 5.98 | 6.32 |                |
| 200 -   | 3.40 | 3.58 | 3.82 | 4.27 | 4.63 | 5.04 | 5.22 | 5.54 | 5.72 | 6.11 |                |
| 400 -   | 3.24 | 3.34 | 3.63 | 3.91 | 4.35 | 4.68 | 4.87 | 5.16 | 5.37 | 5.78 |                |
| 700 -   | 3.13 | 3.14 | 3.32 | 3.70 | 3.95 | 4.26 | 4.46 | 4.83 | 4.94 | 5.47 |                |
| 1,2 MHz | 2.96 | 2.96 | 3.15 | 3.42 | 3.65 | 3.94 | 4.18 | 4.40 | 4.51 | 5.07 |                |
| 2 -     | 2.96 | 3.0  | 3.16 | 3.36 | 3.56 | 3.86 | 4.0  | 4.23 | 4.35 | 4.93 |                |
| 5 -     | 2.98 | 3.08 | 3.11 | 3.31 | 3.58 | 3.78 | 3.85 | 4.06 | 4.12 | 4.54 |                |

|         |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |                 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| 50 KHz  | 0.580 | 0.637 | 0.667 | 0.703 | 0.654 | 0.604 | 0.602 | 0.527 | 0.487 | 0.358 | $\varepsilon''$ |
| 100 -   | 0.474 | 0.528 | 0.568 | 0.655 | 0.662 | 0.593 | 0.605 | 0.543 | 0.508 | 0.398 |                 |
| 200 -   | 0.483 | 0.555 | 0.619 | 0.704 | 0.755 | 0.751 | 0.762 | 0.703 | 0.686 | 0.556 |                 |
| 400 -   | 0.444 | 0.514 | 0.570 | 0.696 | 0.774 | 0.805 | 0.823 | 0.805 | 0.784 | 0.682 |                 |
| 700 -   | 0.397 | 0.474 | 0.541 | 0.651 | 0.758 | 0.818 | 0.847 | 0.845 | 0.844 | 0.771 |                 |
| 1,2 MHz | 0.385 | 0.467 | 0.523 | 0.646 | 0.774 | 0.851 | 0.869 | 0.919 | 0.924 | 0.917 |                 |
| 2 -     | 0.349 | 0.420 | 0.467 | 0.554 | 0.687 | 0.783 | 0.804 | 0.868 | 0.892 | 0.946 |                 |
| 5       | 0.328 | 0.385 | 0.438 | 0.506 | 0.648 | 0.760 | 0.785 | 0.889 | 0.894 | 1.044 |                 |



Tableau 36

Valeurs de  $\text{tg } \delta$ ,  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  pour le mélange D.O.P. - P.V.C. 50-50

| Températures<br>Fréquences | 22°                  | 32°                  | 39°                 | 44°                  | 51°                  | 57°               | 62°                  | 68°                 |              |
|----------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-------------------|----------------------|---------------------|--------------|
| 50 KHz                     | $1.54 \cdot 10^{-1}$ | $1.45 \cdot 10^{-1}$ | $1.3 \cdot 10^{-1}$ | $1.17 \cdot 10^{-1}$ | $1.05 \cdot 10^{-1}$ | $9 \cdot 10^{-2}$ | $8.1 \cdot 10^{-2}$  | $7.3 \cdot 10^{-2}$ | tg. $\delta$ |
| 100 -                      | 1.4 -                | 1.39 -               | 1.32 -              | 1.24 -               | 1.1 -                | $1 \cdot 10^{-1}$ | 9.1 -                | 8.1 -               |              |
| 200 -                      | 1.62 -               | 1.69 -               | 1.63 -              | 1.58 -               | 1.46 -               | 1.37 -            | $1.27 \cdot 10^{-1}$ | $1.2 \cdot 10^{-1}$ |              |
| 400 -                      | 1.64 -               | 1.72 -               | 1.76 -              | 1.78 -               | 1.72 -               | 1.64 -            | 1.56 -               | 1.46 -              |              |
| 700 -                      | 1.6 -                | 1.73 -               | 1.84 -              | 1.86 -               | 1.84 -               | 1.84 -            | 1.78 -               | 1.72 -              |              |
| 1.2 MHz                    | 1.67 -               | 1.79 -               | 1.93 -              | 1.93 -               | 2.03 -               | 1.99 -            | 2 -                  | 1.97 -              |              |
| 2 -                        | 1.65 -               | 1.66 -               | 1.72 -              | 1.80 -               | 1.83 -               | 1.92 -            | 2.01 -               | 1.96 -              |              |
| 5 -                        | 1.47 -               | 1.7 -                | 1.76 -              | 1.82 -               | 1.9 -                | 1.98 -            | 2.03 -               | 2.1 -               |              |

|         |      |      |      |      |      |      |      |      |                |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------------|
| 50 KHz  | 4.49 | 4.79 | 5.11 | 5.22 | 5.40 | 5.64 | 5.74 | 5.79 | $\varepsilon'$ |
| 100 -   | 4.25 | 4.53 | 4.75 | 4.90 | 5.24 | 5.40 | 5.60 | 5.65 |                |
| 200 -   | 3.95 | 4.20 | 4.42 | 4.63 | 4.85 | 5.13 | 5.24 | 5.42 |                |
| 400 -   | 3.66 | 3.93 | 4.12 | 4.26 | 4.51 | 4.77 | 4.88 | 5.06 |                |
| 700 -   | 3.48 | 3.66 | 3.75 | 3.92 | 4.13 | 4.37 | 4.53 | 4.67 |                |
| 1.2 MHz | 3.32 | 3.49 | 3.60 | 3.76 | 3.85 | 4.11 | 4.25 | 4.42 |                |
| 2 -     | 3.26 | 3.41 | 3.59 | 3.67 | 3.77 | 3.98 | 4.03 | 4.26 |                |
| 5 -     | 3.26 | 3.34 | 3.48 | 3.59 | 3.69 | 3.89 | 3.95 | 4.04 |                |

|         |       |       |       |       |       |       |       |       |                 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| 50 KHz  | 0.691 | 0.694 | 0.664 | 0.610 | 0.567 | 0.507 | 0.465 | 0.423 | $\varepsilon''$ |
| 100 -   | 0.595 | 0.629 | 0.627 | 0.607 | 0.567 | 0.540 | 0.509 | 0.457 |                 |
| 200 -   | 0.640 | 0.709 | 0.720 | 0.731 | 0.708 | 0.701 | 0.665 | 0.650 |                 |
| 400 -   | 0.600 | 0.676 | 0.725 | 0.758 | 0.776 | 0.782 | 0.761 | 0.738 |                 |
| 700 -   | 0.557 | 0.633 | 0.690 | 0.729 | 0.760 | 0.804 | 0.806 | 0.803 |                 |
| 1.2 MHz | 0.554 | 0.625 | 0.695 | 0.725 | 0.781 | 0.818 | 0.850 | 0.870 |                 |
| 2 -     | 0.538 | 0.566 | 0.617 | 0.660 | 0.690 | 0.764 | 0.814 | 0.835 |                 |
| 5 -     | 0.479 | 0.508 | 0.612 | 0.653 | 0.701 | 0.770 | 0.802 | 0.848 |                 |



Tableau 37

Valeurs de  $t_g$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  pour le mélange D.O.A. - P.V.C. 15-85

| Températures<br>Fréquences | 26°            | 38°            | 58°            | 82°            | 100°           | 110°           |              |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------|
| 50 KHz                     | 0.51 $10^{-1}$ | 0.63 $10^{-1}$ | 0.94 $10^{-1}$ | 1.15 $10^{-1}$ | 1.26 $10^{-1}$ | 1.17 $10^{-1}$ | tg. $\delta$ |
| 90 -                       | 0.44 -         | 0.60 -         | 0.87 -         | 1.20 -         | 1.32 -         |                |              |
| 200 -                      | 0.36 -         | 0.50 -         | 0.81 -         | 1.12 -         | 1.34 -         | 1.43           |              |
| 500 -                      | 0.39 -         | 0.52 -         | 0.80 -         | 1.12 -         | 1.42 -         | 1.54           |              |
| 800 -                      | 0.38 -         | 0.50 -         | 0.81 -         | 1.16 -         | 1.49 -         | 1.70           |              |
| 1,3 MHz                    | 0.41 -         | 0.51 -         | 0.81 -         | 1.15 -         | 1.45 -         | 1.64           |              |
| 2 -                        | 0.35 -         | 0.49 -         | 0.75 -         | 1.05 -         | 1.37 -         | 1.61           |              |

|         |      |      |      |      |      |      |                |
|---------|------|------|------|------|------|------|----------------|
| 50 KHz  | 2.09 | 2.17 | 2.32 | 2.59 | 2.88 | 3.12 | $\varepsilon'$ |
| 90 -    | 2.15 | 2.17 | 2.37 | 2.48 | 2.86 | 3.07 |                |
| 200 -   | 2.11 | 2.18 | 2.32 | 2.43 | 2.76 | 2.98 |                |
| 500 -   | 2.10 | 2.17 | 2.29 | 2.40 | 2.61 | 2.81 |                |
| 800 -   | 2.09 | 2.16 | 2.25 | 2.32 | 2.51 | 2.67 |                |
| 1,3 MHz | 2.02 | 2.05 | 2.14 | 2.23 | 2.36 | 2.50 |                |
| 2 -     | 2.09 | 2.04 | 2.13 | 2.26 | 2.38 | 2.53 |                |
| 5 -     | 2.17 | 2.24 | 2.28 | 2.29 | 2.41 | 2.58 |                |

|         |       |       |       |       |       |       |                 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| 50 KHz  | 0.107 | 0.137 | 0.218 | 0.299 | 0.363 | 0.365 | $\varepsilon''$ |
| 90 -    | 0.095 | 0.130 | 0.206 | 0.298 | 0.377 | 0.405 |                 |
| 200 -   | 0.076 | 0.109 | 0.188 | 0.272 | 0.370 | 0.426 |                 |
| 500 -   | 0.082 | 0.113 | 0.183 | 0.269 | 0.371 | 0.433 |                 |
| 800 -   | 0.079 | 0.108 | 0.182 | 0.270 | 0.374 | 0.454 |                 |
| 1,3 MHz | 0.083 | 0.104 | 0.173 | 0.256 | 0.337 | 0.410 |                 |
| 2 -     | 0.073 | 0.099 | 0.160 | 0.237 | 0.326 | 0.407 |                 |
| 5 -     | 0.078 | 0.097 | 0.153 | 0.220 | 0.308 | 0.410 |                 |



Tableau 38

Valeurs de  $t_g \delta$ ,  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  pour le mélange D.O.A. - P.V.C. 25-75

| Température<br>Fréquence | 24°            | 39°            | 55°            | 69°            | 88°            | 100°           |              |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------|
| 50 KHz.                  | 1,35 $10^{-1}$ | 1,54 $10^{-1}$ | 1,63 $10^{-1}$ | 1,70 $10^{-1}$ | 1,36 $10^{-1}$ | 1,15 $10^{-1}$ | tg. $\delta$ |
| 90 -                     | 1,40 -         | 1,59 -         | 1,79 -         | 1,77 -         | 1,64 -         | 1,32 -         |              |
| 200 -                    | 1,30 -         | 1,53 -         | 1,82 -         | 1,90 -         | 1,69 -         | 1,60 -         |              |
| 400 -                    | 1,16 -         | 1,43 -         | 1,77 -         | 1,98 -         | 2,05 -         | 1,82 -         |              |
| 700 -                    | 1,39 -         | 1,47 -         | 1,87 -         | 1,95 -         | 2,20 -         | 2,08 -         |              |
| 1,3 MHz                  | 1,07 -         | 1,38 -         | 1,74 -         | 2,16 -         | 2,33 -         | 2,37 -         |              |
| 2 -                      | 1,03 -         | 1,29 -         | 1,69 -         | 2,25 -         | 2,41 -         | 2,50 -         |              |

|          |      |      |      |      |      |      |                |
|----------|------|------|------|------|------|------|----------------|
| 50 KHz   | 3,96 | 4,20 | 4,93 | 5,28 | 6,29 | 6,72 | $\varepsilon'$ |
| 90 -     | 3,80 | 3,96 | 4,52 | 5,02 | 5,68 | 6,47 |                |
| 200 -    | 3,73 | 3,88 | 4,35 | 4,79 | 5,63 | 6,08 |                |
| 400 -    | 3,65 | 3,79 | 4,21 | 4,58 | 5,28 | 5,90 |                |
| 700 -    | 3,44 | 3,51 | 3,82 | 4,54 | 4,87 | 5,40 |                |
| 1,3 MHz. | 3,37 | 3,45 | 3,69 | 4,00 | 4,46 | 5,34 |                |
| 2 -      | 3,12 | 3,49 | 3,67 | 3,90 | 4,40 | 5,20 |                |
| 5 -      | 3,34 | 3,46 | 3,63 | 4,01 | 4,34 | 5,08 |                |

|          |       |       |       |       |       |       |                 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| 50 KHz.  | 0,535 | 0,647 | 0,803 | 0,898 | 0,855 | 0,773 | $\varepsilon''$ |
| 90 -     | 0,532 | 0,630 | 0,809 | 0,888 | 0,931 | 0,854 |                 |
| 200 -    | 0,485 | 0,594 | 0,792 | 0,910 | 0,951 | 0,973 |                 |
| 400 -    | 0,423 | 0,542 | 0,745 | 0,907 | 1,082 | 1,074 |                 |
| 700 -    | 0,478 | 0,516 | 0,714 | 0,885 | 1,071 | 1,123 |                 |
| 1,3 MHz. | 0,360 | 0,476 | 0,642 | 0,864 | 1,039 | 1,265 |                 |
| 2 -      | 0,321 | 0,450 | 0,620 | 0,877 | 1,060 | 1,300 |                 |
| 5 -      | 0,324 | 0,425 | 0,577 | 0,810 | 1,068 | 1,417 |                 |



Tableau 39

Valeurs de  $\text{tg. } \delta$ ,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  pour le mélange D.O.A.-P.V.C. 33-66

| Températures<br>Fréquences | 26°                  | 43°                  | 56°                  | 70°                  | 82°                  | 97°                  |                      |
|----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 50 KHz                     | $1.16 \cdot 10^{-1}$ | $1.15 \cdot 10^{-1}$ | $1.09 \cdot 10^{-1}$ | $1.00 \cdot 10^{-1}$ | $0.81 \cdot 10^{-1}$ | $0.72 \cdot 10^{-1}$ | $\text{tg. } \delta$ |
| 90 -                       |                      | 1.33 -               | 1.22 -               | 1.12 -               | 0.99 -               | 0.87 -               |                      |
| 200 -                      | 1.35 -               | 1.46 -               | 1.42 -               | 1.34 -               | 1.21 -               | 1.11 -               |                      |
| 500 -                      | 1.42 -               | 1.52 -               | 1.60 -               | 1.57 -               | 1.50 -               | 1.32 -               |                      |
| 800 -                      | 1.49 -               | 1.60 -               | 1.77 -               | 1.75 -               | 1.63 -               | 1.47 -               |                      |
| 1,3 MHz                    | 1.47 -               | 1.56 -               | 1.83 -               | 1.96 -               | 1.88 -               | 1.76 -               |                      |
| 2 -                        | 1.38 -               | 1.58 -               | 1.89 -               | 2.06 -               | 2.04 -               | 1.87 -               |                      |
| 5 -                        | 1.51 -               | 1.58 -               | 1.90 -               | 2.13 -               | 2.26 -               | 2.30 -               |                      |

|         |      |      |      |      |      |      |             |
|---------|------|------|------|------|------|------|-------------|
| 50 KHz  | 4.68 | 4.85 | 5.02 | 5.42 | 6.26 | 6.52 | $\epsilon'$ |
| 90 -    |      | 4.67 | 5.29 | 5.76 | 6.04 | 6.30 |             |
| 200 -   | 4.44 | 4.39 | 4.96 | 5.41 | 5.74 | 6.10 |             |
| 500 -   | 4.00 | 4.20 | 4.74 | 5.12 | 5.48 | 5.78 |             |
| 800 -   | 3.87 | 3.99 | 4.37 | 4.71 | 5.18 | 5.72 |             |
| 1,3 MHz | 3.48 | 3.75 | 4.21 | 4.51 | 4.87 | 5.22 |             |
| 2 -     | 3.57 | 3.75 | 4.07 | 4.43 | 4.75 | 5.17 |             |
| 5 -     | 3.66 | 3.66 | 3.97 | 4.33 | 5.08 | 4.95 |             |

|         |       |       |       |       |       |       |              |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|
| 50 KHz  | 0.543 | 0.560 | 0.550 | 0.542 | 0.507 | 0.469 | $\epsilon''$ |
| 90 -    |       | 0.621 | 0.648 | 0.648 | 0.598 | 0.548 |              |
| 200 -   | 0.599 | 0.641 | 0.704 | 0.725 | 0.694 | 0.677 |              |
| 500 -   | 0.568 | 0.638 | 0.758 | 0.804 | 0.822 | 0.763 |              |
| 800 -   | 0.577 | 0.638 | 0.773 | 0.824 | 0.843 | 0.840 |              |
| 1,3 MHz | 0.512 | 0.585 | 0.770 | 0.884 | 0.916 | 0.919 |              |
| 2 -     | 0.493 | 0.594 | 0.769 | 0.913 | 0.969 | 0.967 |              |
| 5 -     | 0.553 | 0.579 | 0.754 | 0.922 | 1.148 | 1.138 |              |



Tableau 40

Valeurs de  $\text{tg } \delta$ ,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  pour le mélange D.O.A-P.V.C 40-60

| Températures<br>Fréquences | 28°            | 46°            | 70°            | 88°            | 115°           |                     |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|
| 50 KHz                     | 1.10 $10^{-1}$ | 0.83 $10^{-1}$ | 0.62 $10^{-1}$ | 0.50 $10^{-1}$ | 0.36 $10^{-1}$ | $\text{tg } \delta$ |
| 90 -                       | 1.26 -         | 1.01 -         | 0.77 -         | 0.59 -         | 0.45 -         |                     |
| 200 -                      | 1.53 -         | 1.28 -         | 1.00 -         | 0.75 -         | 0.54 -         |                     |
| 500 -                      | 1.66 -         | 1.50 -         | 1.24 -         | 0.97 -         | 0.76 -         |                     |
| 800 -                      | 1.77 -         | 1.77 -         | 1.50 -         | 1.17 -         | 0.93 -         |                     |
| 1,3 MHz                    | 1.71 -         | 1.76 -         | 1.60 -         | 1.40 -         | 1.08 -         |                     |
| 2 -                        | 1.71 -         | 1.77 -         | 1.74 -         | 1.58 -         | 1.23 -         |                     |
| 5 -                        | 1.60 -         | 1.77 -         | 1.98 -         | 1.98 -         | 1.77 -         |                     |

|         |      |      |      |      |      |             |
|---------|------|------|------|------|------|-------------|
| 50 KHz  | 4.98 | 5.25 | 5.45 | 5.52 | 5.72 | $\epsilon'$ |
| 90 -    | 4.79 | 5.08 | 5.80 | 5.48 | 5.72 |             |
| 200 -   | 4.33 | 4.95 | 4.97 | 5.09 | 5.50 |             |
| 500 -   | 4.11 | 4.48 | 4.85 | 4.64 | 5.49 |             |
| 800 -   | 3.82 | 4.04 | 4.47 | 4.92 | 5.30 |             |
| 1,3 MHz | 3.75 | 4.01 | 4.51 | 4.77 | 5.24 |             |
| 2 -     | 3.60 | 4.02 | 4.34 | 4.65 | 5.22 |             |
| 5 -     | 3.66 | 3.93 | 4.39 | 4.64 | 5.19 |             |

|         |       |       |       |       |       |              |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|
| 50 KHz  | 0.548 | 0.436 | 0.338 | 0.276 | 0.206 | $\epsilon''$ |
| 90 -    | 0.603 | 0.513 | 0.447 | 0.323 | 0.260 |              |
| 200 -   | 0.660 | 0.634 | 0.497 | 0.382 | 0.297 |              |
| 500 -   | 0.682 | 0.672 | 0.601 | 0.514 | 0.417 |              |
| 800 -   | 0.678 | 0.715 | 0.670 | 0.576 | 0.493 |              |
| 1,3 MHz | 0.641 | 0.706 | 0.722 | 0.668 | 0.566 |              |
| 2 -     | 0.616 | 0.712 | 0.755 | 0.735 | 0.642 |              |
| 5 -     | 0.586 | 0.696 | 0.869 | 0.919 | 0.919 |              |



Tableau 41

Valeurs de  $\operatorname{tg} \delta$ ,  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  pour le mélange D.O.A. - P.V.C. 50-50

| Températures<br>Fréquences | 13°                  | 17°                  | 26°                  | 40°                  | 60°                  | 80°                  | 95°                  |                            |
|----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| 50 KHz                     | $1.42 \cdot 10^{-1}$ | $1.08 \cdot 10^{-1}$ | $0.84 \cdot 10^{-1}$ | $0.66 \cdot 10^{-1}$ | $0.49 \cdot 10^{-1}$ | $0.36 \cdot 10^{-1}$ | $0.29 \cdot 10^{-1}$ | $\operatorname{tg} \delta$ |
| 90 -                       | 1.76 -               | 1.28 -               | 0.98 -               |                      |                      |                      |                      |                            |
| 100 -                      |                      |                      |                      | 0.75 -               | 0.55 -               | 0.41 -               | 0.30 -               |                            |
| 200 -                      | 1.88 -               | 1.53 -               | 1.25 -               | 0.90 -               |                      | 0.44 -               | 0.33 -               |                            |
| 400 -                      |                      |                      |                      | 1.20 -               | 0.78 -               | 0.55 -               | 0.40 -               |                            |
| 500 -                      | 1.82 -               | 1.73 -               | 1.52 -               |                      |                      |                      |                      |                            |
| 700 -                      |                      |                      |                      |                      | 0.94 -               | 0.65 -               | 0.48 -               |                            |
| 800 -                      | 2.07 -               | 1.83 -               | 1.68 -               |                      |                      |                      |                      |                            |
| 2 MHz                      | 1.67 -               | 1.87 -               | 1.91 -               |                      | 1.25 -               | 0.87 -               | 0.67 -               |                            |
| 5 -                        | 1.56 -               | 1.75 -               | 1.96 -               | 2.16 -               | 1.92 -               | 1.49 -               | 1.30 -               |                            |

|        |      |      |      |      |      |      |      |                |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|----------------|
| 50 KHz | 4.91 | 5.32 | 5.46 | 6.10 | 6.20 | 6.63 | 6.01 | $\varepsilon'$ |
| 90 -   | 4.85 | 5.63 | 5.50 |      |      |      |      |                |
| 100 -  |      |      |      | 5.98 | 6.15 | 6.00 | 5.91 |                |
| 200 -  | 4.91 | 5.11 | 4.89 | 6.04 |      | 6.00 | 5.89 |                |
| 400 -  |      |      |      | 5.70 | 5.82 | 5.75 | 5.76 |                |
| 500 -  | 4.21 | 4.69 | 4.87 |      |      |      |      |                |
| 700 -  |      |      |      |      | 5.58 | 5.65 | 5.68 |                |
| 800 -  | 4.01 | 4.53 | 4.70 |      |      |      |      |                |
| 2 MHz  | 3.76 | 4.12 | 4.30 |      | 5.84 | 6.07 | 6.12 |                |
| 5 -    | 3.91 | 4.10 | 4.14 | 4.79 | 5.44 | 5.80 | 6.02 |                |

|        |       |       |       |       |       |       |       |                 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| 50 KHz | 0.697 | 0.574 | 0.459 | 0.403 | 0.304 | 0.239 | 0.174 | $\varepsilon''$ |
| 90 -   | 0.854 | 0.721 | 0.539 |       |       |       |       |                 |
| 100 -  |       |       |       | 0.448 | 0.338 | 0.246 | 0.177 |                 |
| 200 -  | 0.923 | 0.782 | 0.611 | 0.544 |       | 0.264 | 0.194 |                 |
| 400 -  |       |       |       | 0.684 | 0.454 | 0.316 | 0.230 |                 |
| 500 -  | 0.766 | 0.811 | 0.740 |       |       |       |       |                 |
| 700 -  |       |       |       |       | 0.524 | 0.367 | 0.273 |                 |
| 800 -  | 0.830 | 0.829 | 0.790 |       |       |       |       |                 |
| 2 MHz  | 0.628 | 0.770 | 0.821 |       | 0.730 | 0.528 | 0.410 |                 |
| 5 -    | 0.610 | 0.717 | 0.811 | 1.034 | 1.044 | 0.864 | 0.783 |                 |



Pour chacune des variables étudiées nous avons tracé les courbes les plus représentatives (cf. fascicule II).

C'est ainsi que les courbes représentant  $\text{tg } \delta$  sont tracées sous formes de lignes d'isothermes. Les courbes représentant  $\xi'$  et  $\xi''$  sont tracées sous formes de lignes d'isofréquences. Nous n'avons pas représenté ces deux dernières variables pour le mélange D.O.P. - P.V.C. : 15 - 85, car elles ne sont pas assez représentatives, les températures auxquelles apparaissent les maxima étant supérieures à la température de décomposition du polymère.

.../..

c) - VERIFICATION DES THEORIES - DISCUSSION -

Nous allons envisager maintenant comment nous pouvons appliquer à ces mélanges P.V.C. - plastifiant, les différentes théories de la polarisation dipolaire.

1.- Théorie de DEBYE - Premier groupe de formules -

Il est une grandeur que nous pouvons difficilement chiffrer, c'est celle de la viscosité des mélanges plastifiés. Cette valeur ne peut, en effet, être atteinte par aucune des méthodes utilisées pour la mesure de la viscosité des liquides car nous sommes en présence d'un corps dont l'aspect est celui d'un solide. Cependant, diverses considérations, d'ailleurs plus intuitives que réelles, nous permettent de penser que ce ne sont pas de véritables solides. C'est, tout d'abord, leur aspect souple qui leur donne l'apparence du caoutchouc, cette souplesse allant en augmentant lorsque la température augmente. C'est aussi le fait que cette souplesse va en s'accroissant lorsque la concentration du plastifiant passe de 15 à 50 %, la plaque étant rigide et cassante pour les faibles concentrations, pour devenir, à la plus forte concentration, comparable en souplesse à une toile cirée. Mais c'est surtout les considérations diélectriques qui ressortent du travail de WOLF (13). Il a étudié à la même fréquence du D.O.P. et du P.V.C. plastifié au D.O.P. à toutes concentrations de plastifiant supérieures à 30 %. Aucune discontinuité ne peut être trouvée lorsque la concentration du D.O.P. passe de 100 à 30 %, lorsque l'on passe du liquide plastifiant pur au mélange déjà assez rigide qu'est le P.V.C. plastifié à 30 % seulement de D.O.P..

Comme nous ne pouvons pas chiffrer cette viscosité, nous ne pourrions pas contrôler, comme dans le cas du plastifiant seul,

la similitude entre les variations avec la température de  $\tau$  et de  $\eta$ . Nous allons simplement comparer entre eux les mélanges plastifiés avec le même plastifiant à différentes concentrations, et voir quelle différence existe entre les deux plastifiants envisagés.

Dans le tableau suivant, nous donnons les valeurs de  $\tau$  en fonction de l'inverse de la température absolue pour les mélanges D.O.P. - P.V.C., pour les concentrations de D.O.P., de 25 %, 33,3 %, 40 % et 50 %.

TABLEAU 42

Temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température absolue pour différentes concentrations de D.O.P. dans le P.V.C. plastifié par le D.O.P.

| Fréquence du maximum de $\epsilon$ " | $\tau$ en secondes      | I/T x 10 <sup>5</sup> |               |             |             |
|--------------------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------|-------------|-------------|
|                                      |                         | D.O.P. 25 %           | D.O.P. 33,3 % | D.O.P. 40 % | D.O.P. 50 % |
| 50 KHz                               | 3,15 . 10 <sup>-6</sup> | 271                   | 289           | 310         | 335         |
| 200 -                                | 7,95 . 10 <sup>-7</sup> | 260                   | 275           | 290         | 316         |
| 400 -                                | 5,01 . -                | 253                   | 266           | 283         | 306         |
| 700 -                                | 2,28 . -                | 245                   | 261           | 279         | 297         |
| 1,2 MHz                              | 1,33 . -                |                       | 258           | 270         | 291         |
| 2 -                                  | 7,95 . 10 <sup>-8</sup> |                       | 249           | 260         | 282,5       |
| 5 -                                  | 3,15 . -                |                       | 243           | 248         |             |

Nous donnons dans le tableau 43, les valeurs de  $\tau$  en fonction de I/T pour le P.V.C. plastifié par le D.O.A., pour les concentrations de D.O.A., de 15 %, 25 %, 33,3 %, 40 % et 50 %.

TABLEAU 43

Temps de relaxation ( $\tau$ ) en fonction de I/T pour le P.V.C. plastifié par différentes concentrations de D.O.A. -

| f <sub>m</sub> de $\xi$ " | $\tau$<br>en secondes   | I/T x 10 <sup>5</sup> |        |        |        |        |
|---------------------------|-------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|
|                           |                         | D.O.A.                | D.O.A. | D.O.A. | D.O.A. | D.O.A. |
|                           |                         | 15 %                  | 25 %   | 33,3 % | 40 %   | 50 %   |
| 50 KHz                    | 3,15 . 10 <sup>-6</sup> | 264                   | 289    | 310    |        |        |
| 90 -                      | 1,77 . 10 <sup>-6</sup> |                       | 281    | 298    |        |        |
| 200 -                     | 7,95 . 10 <sup>-7</sup> |                       | 276    | 292    | 329    |        |
| 400 -                     | 5,01 . -                |                       | 272    | 282    | 324    |        |
| 700 -                     | 2,28 . -                |                       | 265    | 278    | 313    | 354    |
| 1,3 MHz                   | 1,23 . -                |                       |        | 275    | 298    | 336    |
| 2 -                       | 7,96 . 10 <sup>-8</sup> |                       |        | 270    | 220    | 320    |
| 5 -                       | 3,15 . -                |                       |        | 266    |        | 310,5  |

Nous reproduisons les variations de  $\tau$  en fonction de I/T sur les courbes des deux schémas (figures 61 et 62), le premier pour les différentes concentrations de D.O.P., le second pour les différentes concentrations de D.O.A.

Lorsque l'on examine chacun de ces deux graphiques séparément, il apparaît tout de suite que l'augmentation de la concentration en plastifiant diminue assez notablement la température pour un même temps de relaxation. Ceci s'explique aisément par le fait que le plastifiant, en rompant les "points cadénassés" du P.V.C. par interposition de ses dipôles entre ceux du polymère, en augmente énormément la mobilité par diminution de la viscosité interne ; une plus grande concentration libèrera donc plus de dipôles et les rendra plus mobiles. A cette action, il faut encore ajouter celle de diluant, obtenue par addition d'un liquide à un solide, qui a également comme effet de diminuer la viscosité.

Une seconde constatation peut être faite sur le graphique relatif au P.V.C. - D.O.A. : les courbes de  $\tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$  pour les concentrations supérieures à 30 % en plastifiant, semblent converger vers un point unique correspondant à un temps de relaxation voisin de  $7 \cdot 10^{-5}$  sec. à une température voisine de  $133^{\circ}$ . Ceci semble montrer que pour ces mélanges, à la température à laquelle ces courbes semblent se rejoindre, l'augmentation de la concentration en plastifiant ne change pas le temps de relaxation. Autrement dit, à partir d'une concentration de 30 % en D.O.A., tous les "points cadénassés" du polymère seraient libérés à cette température et le plastifiant jouerait le rôle d'un simple solvant. On peut cependant penser que ce point dont nous supposons l'existence par extrapolation, n'existe pas ; et qu'il y aurait un changement de pente dans les courbes, identique à ceux trouvés pour la viscosité et le temps de relaxation des plastifiants purs. Ce point d'ailleurs ( $\tau$  égal à  $7 \cdot 10^{-5}$  sec) correspond à une fréquence de 23 KHz ; nous n'avons pu vérifier son existence, car cette fréquence est située en dehors de la plage de fréquences de notre appareil de mesure. Il est, par contre, certain que le D.O.A. n'a plus la même action sur le P.V.C. à partir d'une

concentration supérieure à 30 %. La pente des courbes  $\tau = f(\frac{1}{T})$  est identique pour les concentrations de 15, 25 et 33 % alors qu'elle diminue nettement pour 40 % et encore plus pour 50 %. Ce phénomène n'est pas visible sur les courbes pour le P.V.C. - D.O.P.

Comparons maintenant les deux graphiques entre eux : Pour les faibles concentrations de plastifiant, les pentes des courbes sont sensiblement identiques pour le D.O.P. et le D.O.A., mais on voit qu'une concentration de 15 % en D.O.A. est comparable à une concentration de 25 % en D.O.P., 33,3 % de D.O.A. comparable à 40 % de D.O.P. et que 40 % de D.O.A. a un plus grand effet que 50 % de D.O.P.

On peut conclure de ces constatations que le D.O.A. a une bien plus grande action plastifiante que le D.O.P. pour une même concentration en poids. Ceci rejoint les résultats que WURSTLIN (10) a trouvé par la méthode du  $\Delta T$ , mais semble contredire ceux de DOTY et ZABLE (3), obtenus par des considérations thermodynamiques (paramètre  $f^*$ ).

Une autre explication peut être donnée à ce phénomène, et l'on rejoint ici les résultats de DOTY et ZABLE : le D.O.A. serait moins compatible avec le polymère que le D.O.P. et, de ce fait, la concentration à partir de laquelle il y aurait "refus de plastifiant" par le P.V.C. serait plus basse pour le D.O.A. que pour le D.O.P. Les dipôles des molécules du premier ne pouvant plus arriver à se loger entre ceux du P.V.C. au-delà d'une concentration de 30 %, le plastifiant ne jouerait plus alors que le rôle d'un simple diluant ayant, de ce fait, une action assouplissante bien plus élevée : 30 % de son poids en D.O.A. suffit donc à saturer le P.V.C. Comme ce phénomène ne s'observe pas pour le système P.V.C. - D.O.P., l'action plastifiante de ce dernier est donc différente : 50 % de son poids en D.O.P. ne semblent pas avoir saturé tous les dipôles du P.V.C.

Nous reviendrons sur cette anomalie dans la conclusion de ce chapitre et nous montrerons que nous n'avons qu'une apparence

de contradiction.

En se résumant, il semble en effet que le D.O.A., moins bien accepté par le P.V.C. que le D.O.P., a une action plastifiante supérieure à ce dernier.

Nous continuons, pour l'instant, l'examen comparé des théories et des résultats expérimentaux.

## 2.- Théorie de DEBYE - Second groupe de formules -

Du point de vue qualitatif, il semble bien que les mesures expérimentales confirment l'équation

$$\xi'' = \xi_m'' \operatorname{sech} x$$

caractérisant une courbe de  $\xi''$  en forme de cloche. Nous avons également pour  $\xi'$  une courbe en S et le point d'inflexion, quoique le plus souvent difficile à situer, semble bien être à la même température que le sommet de la courbe de  $\xi''$ .

Par contre, du point de vue quantitatif, il semble bien que nous aurons du mal à vérifier l'équation

$$\xi_m'' = \frac{\xi_0 - \xi_\infty}{2}$$

car les deux valeurs de  $\xi$ , à fréquence nulle et à fréquence infinie, sont difficiles à atteindre directement pour les mêmes raisons que nous avons données lors de l'étude des plastifiants. Nous attendrons donc d'avoir tracé les cercles de COLE, ce qui nous permettra d'extrapoler les valeurs de  $\xi_0$  et de  $\xi_\infty$  pour vérifier quantitativement cette formule.

### 3.- Théorie de COLE -

Traçons maintenant le lieu géométrique complexe  $\xi'' = f(\xi')$  pour les mélanges P.V.C. - plastifiant à différentes concentrations.

Nous prendrons, pour chaque concentration de D.O.P. ou de D.O.A. plusieurs températures pour lesquelles le phénomène de dispersion est bien visible dans la gamme des fréquences étudiées.

Dans les graphiques 63 à 67, les courbes de COLE sont tracées pour le mélange P.V.C. - D.O.P. aux concentrations de plastifiant de 15; 25; 33,3; 40 et 50 % et à trois températures pour chacun des mélanges. Les courbes de COLE pour les mélanges P.V.C. - D.O.A., aux mêmes concentrations que pour le D.O.P., à trois températures pour les 3 premiers mélanges et à deux températures pour les deux derniers, sont représentées sur les graphiques 68 à 72.

Il ressort immédiatement d'un premier examen de ces graphiques, que le lieu géométrique est loin d'être un demi-cercle : c'est un arc de cercle très aplati, autrement dit dont le centre est situé très en-dessous de l'axe des  $\xi'$ . Le paramètre  $\alpha$  définissant l'angle que fait cet axe avec le rayon issu de  $\xi_\infty$  est très grand. Exprimé en degrés, aussi bien pour les mélanges à base de D.O.P. que ceux à base de D.O.A., on peut considérer que l'angle le plus probable est de 40 degrés, ce qui détermine un paramètre  $\alpha$  moyen de 0,44.

On peut alors écrire les relations donnant  $\xi'$  et  $\xi''$  en fonction de  $\omega$  et de  $\tau$  sous la forme préconisée par COLE en posant :

$$x = \log_e (\omega \tau_0)$$

$$\xi' - \xi_\infty = \frac{1}{2} (\xi_0 - \xi_\infty) \left[ 1 + \frac{\sinh 0,56 x}{\cosh 0,56 x + \cos 0,22 \pi} \right]$$

$$\xi'' = \frac{\frac{1}{2} (\xi_0 - \xi_\infty) \cos 0,22 \pi}{\cosh 0,56 x + \sin 0,22 \pi}$$

Comme le laissait prévoir la théorie dipolaire de la plastification, nous nous trouvons donc en présence d'une grande quantité de dipôles différents dont la répartition autour de la valeur moyenne  $\tau_0$  déterminée par la fréquence du maximum de  $\xi''$  ( $f_m = \frac{1}{2 \pi \tau_0}$ ) est très importante.

Sur ces arcs de cercle, nous pouvons cependant voir, par extrapolation, les valeurs de  $\xi_0$  et  $\xi_\infty$ , et ainsi vérifier le second groupe de formules de DEBYE.

A une température pour chacun des mélanges, nous allons vérifier les valeurs de la théorie et de l'expérience.

TABLEAU 44

Valeurs comparées de  $\xi''$  mesuré et calculé par la théorie de DEBYE pour les systèmes P.V.C.-D.O.P.

| Concentration<br>en D.O.P. | T°  | $\xi_0$<br>Extrapolé | $\xi_\infty$<br>Extrapolé | $\xi''$<br>Calculé | $\xi''$<br>Observé |
|----------------------------|-----|----------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|
| 15 %                       | 92° | 4,93                 | 2,46                      | 1,23               | 0,6                |
| 25 %                       | 89° | 4,47                 | 2,16                      | 1,15               | 0,58               |
| 33,3 %                     | 81° | 5,70                 | 2,46                      | 1,62               | 0,82               |
| 40 %                       | 61° | 6,10                 | 2,62                      | 1,74               | 0,82               |
| 50 %                       | 68° | 6,18                 | 2,58                      | 1,80               | 0,83               |

TABLEAU 45

Valeurs comparées de  $\epsilon''_m$  observé et calculé par la théorie de DEBYE pour les systèmes P.V.C-D.O.A.

| Concentration<br>en D.O.A. | T°   | $\epsilon_0$<br>Extrapolé | $\epsilon_\infty$<br>Extrapolé | $\epsilon''_m$<br>Calculé | $\epsilon''_m$<br>Mesuré |
|----------------------------|------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 15 %                       | 100° | 3,71                      | 1,84                           | 0,94                      | 0,36                     |
| 25 %                       | 88°  | 6,76                      | 2,74                           | 2,01                      | 0,99                     |
| 33,3 %                     | 70°  | 6,54                      | 2,62                           | 1,96                      | 0,75                     |
| 40 %                       | 70°  | 6,02                      | 2,60                           | 1,71                      | 0,75                     |
| 50 %                       | 40°  | 6,58                      | 2,84                           | 1,87                      | 0,94                     |

Il apparaît aussitôt, au premier examen, que les valeurs observées de  $\epsilon''_m$  sont loin d'atteindre les valeurs calculées. C'est à la même conclusion que l'on arrive par l'observation des arcs de cercle de COLE, et ceci doit être attribué à la grande répartition des temps de relaxation, due à la disparité des dipôles. Les valeurs de  $\epsilon''_m$  observées sont environ la moitié de celles calculées d'après la théorie, à l'exception de celle observée pour la concentration de 15 % en D.O.A. Pour ce dernier mélange, les courbes de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  ne sont d'ailleurs pas très significatives : la plastification est encore pratiquement inexistante.

D) - CONCLUSION DU CHAPITRE III -

Nous avons pu montrer, en étudiant les mélanges plastifiés P.V.C. - D.O.P. et P.V.C. - D.O.A., des similitudes d'action de ces deux plastifiants, accompagnées de différences assez importantes.

Le D.O.P. et le D.O.A. sont comparables en ce que leur action de plastification apporte des variations parallèles des temps de relaxation.

Une addition de plastifiant au P.V.C. diminue la viscosité interne et par là même  $\tau_0$  ; on peut donc comparer la plastification à une augmentation de l'agitation thermique, c'est-à-dire à une élévation de la température interne du polymère.

Cette action commune est cependant marquée par des différences entre les deux plastifiants. Différences de compatibilité : le D.O.P. est plus facilement accepté dans le réseau du polymère que le D.O.A. Nous pouvons donc prévoir que ce dernier, à concentrations égales, aura un pouvoir de migration bien supérieur à celui du D.O.P., exsudation d'ailleurs favorisée par sa plus grande volatilité et sa plus faible viscosité. Cette différence de compatibilité sera compensée par une action plastifiante plus accentuée du D.O.A. : nous avons pu remarquer, qu'à température égale, les temps de relaxation sont égaux pour des concentrations de 15 % en D.O.A. et 25 % en D.O.P., 25 % du premier et 33,3 % du second.

Ces deux constatations ne sont contradictoires qu'en apparence et peuvent s'expliquer par une plastification différente par le D.O.P. et le D.O.A. Nous emprunterons à H. PASSEDOUET (16) le schéma suivant (graphique 73) pour représenter l'action différente de ces deux plastifiants.

Nous savons que le D.O.P. est un plastifiant charnière : chacun de ses deux dipôles, relié à un noyau rigide et polarisable par induction, se conjugue avec un dipôle C - Cl du P.V.C.

Son action peut se représenter comme une simple lubrification des "points cadénassés" du P.V.C.

Le D.O.A. dont les deux dipôles ne sont reliés que par une chaîne aliphatique souple, aura une action destructrice : les "points cadénassés" seront complètement déverrouillés, et le réseau tridimensionnel du P.V.C. sera détruit. Les deux dipôles du D.O.A. ne seront pas forcément conjugués chacun à un dipôle du polymère et l'on peut prévoir une action antagoniste des dipôles libres du D.O.A., pouvant détruire la stabilité du mélange.

Ces conclusions rejoignent celles des autres expérimentateurs qui, tels WURSTLIN pour la méthode du  $\Delta T$ , DOTY et ZABLE par des considérations thermodynamiques, avaient conclu que le D.O.A. était moins compatible que le D.O.P. avec le P.V.C. L'action du D.O.A. est cependant plus plastifiante que celle du D.O.P. et nous avons expliqué les raisons de cette contradiction qui n'est qu'apparente.

o  
o o

REFERENCES DU CHAPITRE III -  
-----

- (1) - P.J. FLORY  
J. Chem. Phys., 10, 51 (1942).
- (2) - M.L. HUGGINS  
Ann. N.Y. Acad. Sci., 43, 1 (1942).
- (3) - P. DOTY, H.S. ZABLE  
J. Polymer Sci. 1, 90 (1946).
- (4) - R.F. BOYER, R.S. SPENCER  
J. Polymer Sci., 2, 157 (1947).
- (5) - L.H. HARTMANN, W.J. FRISSEL  
Plastics Technology, 2, 583, (1956).
- (6) - O. LEUCHS  
Kunststoffe, 46, 547, (1956).
- (7) - S.M. WELLING  
Rubber et Plast. Age, 38, 610 (1957).
- (8) - R.J. MEAD, R.L. TICHENOR, R.M. FUOSS  
J. Am. Chem. Soc. 64, 283, (1942).
- (9) - M.G. DILKE, J.J. MILLANE  
J. Appl. Chem., 4, 507 (1954).
- (10) - F. WURSTLIN  
Kolloid Z. 113, 18 (1949) ; 120, 84 (1951).
- (11) - J.G. KIRKWOOD, R.M. FUOSS  
J. of Chem. Phy. 9, 329 (1941).
- (12) - W. KUHN  
Helv. Chim. Act. 31, 1259 (1958)  
" " " 33, 2057 (1950)
- (13) - K. WOLF  
Kunststoffe, 41, 89, (1951)

- (14) - R.M. FUOSS  
J. Am. Chem. Soc., 63, 2401 (Sept. 1941).
- (15) - H. FIKENTSCHER  
Cellulosechimie, 13, 58 (1932).
- (16) - H. PASSEDOUET  
Industr. Plast. Mod. 10, n° 3, p. 39, (Mars 1958).

## V. - C H A P I T R E IV

### M A T E R I E L U T I L I S E

-o-

#### A) - APPAREIL DE MESURES -

Toutes les mesures diélectriques ont été conduites à l'aide d'un Q-mètre, modèle 802 C, de la Maison FERISOL (1), dont nous allons rappeler succinctement le principe de fonctionnement (figure 74).

Un générateur à fréquence variable G incorporé, injecte dans un circuit oscillant self-capacité, une tension réglable par un potentiomètre P. La capacité d'essai  $C_x$  contenant le diélectrique est branchée en parallèle avec la capacité étalonnée incorporée  $C_v$ , variable de 30 à 500 pF à  $\pm 0,1$  pF. Pour chaque fréquence, on choisit une bobine dont le coefficient de self-induction est tel que la capacité de résonance du circuit sera  $\ll$  à 500 pF. Lorsque le circuit est à la résonance, le coefficient de surtension du circuit est lu directement sur un voltmètre V.

On sait que dans un circuit résonnant, le coefficient de surtension Q appelé encore facteur de qualité, est fonction, entre

---

(1) FERISOL, 18, Avenue Paul Vaillant Couturier, TRAPPES  
(Seine-et-Oise)

autre, de la qualité des capacités du circuit. Les pertes du diélectrique contenu dans la capacité de mesure diminueront le facteur Q. En faisant deux mesures, l'une avec la capacité vide et l'autre avec la capacité contenant le diélectrique, nous pourrions ainsi déterminer les pertes dûes seulement au diélectrique. Cette méthode par "double pesée" a l'avantage d'éliminer toutes les capacités parasites du circuit. Elle permet, en outre, de connaître la constante diélectrique du corps étudié (2).

## B) - CELLULES DE MESURE -

### 1.- Cellule pour liquides -

Nous n'avons pas utilisé la cellule pour liquides que vend FERISOL avec le Q-mètre, (Cellule C.S. 501), pour les raisons de commodité. Le cylindre extérieur de cette cellule est en effet fermé à son extrémité inférieure par un capuchon à vis. Ce système rend son utilisation incommode pour les liquides que nous avons étudiés : malgré leur forte viscosité, la fermeture n'étant pas étanche, le liquide finit toujours par suinter à la base, souillant ainsi la platine sur laquelle est posée la cellule. Elle est en plus impossible à thermostatier et ne possède aucune prise de température. Mais son inconvénient majeur est encore sa trop grande capacité à vide (de l'ordre de 80 pF). Pour un produit de constante diélectrique moyen de 5 à 6, elle est inutilisable, car la capacité à plein excède la valeur de la capacité réglable de l'appareil. La solution préconi-

---

(2) - Pour le détail des opérations, et une étude plus approfondie du principe, se référer à la brochure "Utilisation pratique du Q-mètre" éditée par FERISOL.

sée par FERISOL (remplissage partiel) est trop délicate pour des mesures répétées et demande trop de tâtonnements, d'où, perte de temps.

Nous avons donc conçu une cellule entièrement en acier inoxydable et dont les faces en regard du piston et du cylindre extérieur sont polies-miroir. Cette cellule comprend trois pistons interchangeables lui donnant une capacité à vide de 23, 31 ou 43 pF.

Le plan complet, à l'échelle 0,75, est représenté dans le schéma 75.

Une enveloppe extérieure permet de la thermostatier par circulation d'un fluide dont la température est réglée. Une prise de température est ménagée au milieu de l'électrode centrale.

Tous les résultats expérimentaux sur les plastifiants exposés dans cet ouvrage, ont été donnés par une cellule de ce type.

## 2.- Cellule pour solides -

Pour les solides, nous avons eu entière satisfaction de la cellule pour solides C.S. 401, livrée par FERISOL. Elle était reliée au Q-mètre par fil coaxial et placée dans une enceinte thermostatée.

## C) - VISCOSIMETRE -

Nous avons fait toutes les mesures de viscosité grâce à un viscosimètre "BROOKFIELD", de la Société Brookfield, Stoughton, Mass., U.S.A., vendu en France par la maison Promesur, 19, rue E. Carrière, Paris (18ème).

Le principe en est simple : le couple de torsion opposé à un axe tournant par le liquide visqueux est mesuré par un ressort étalonné.

L'appareillage tel que livré, convenait cependant mal à la mesure des viscosités à basses températures. Par suite de la condensation due à l'humidité de l'air, le liquide étudié, placé dans un simple Becher immergé dans un mélange réfrigérant, était vite rempli de cristaux de glace. Ces cristaux risquaient de rendre l'ensemble tixotropique et de fausser la mesure.

Aussi, avons-nous fait adapter un récipient en acier sous l'appareil, dans lequel était placé l'échantillon. Ce vase était relié d'une façon étanche au viscosimètre, ce qui permettait de faire la mesure à l'abri de l'humidité.

Toutes les valeurs de viscosité données dans ce travail ont été atteintes grâce à cet appareillage.

o  
o o

## VI - C O N C L U S I O N G E N E R A L E et R E S U M E

-O-

L'examen comparé des résultats expérimentaux et des théories nous permet de tirer les conclusions suivantes, d'abord au sujet des plastifiants purs, puis pour le P.V.C. plastifié :

### A) - PLASTIFIANTS PURS -

Les mesures diélectriques ont porté sur six plastifiants pris dans deux classes différentes. C'est ainsi que nous avons examiné successivement quatre phtalates :

- phtalate de di-éthyl-2-hexyl (D.O.P.)
- " di-heptyl (D.H.P.)
- " di-butyl (D.B.P.)
- " di-éthyl (D.E.P.)

et deux di-esters aliphatiques de l'éthyl-2-hexanol :

- l'adipate (D.O.A.)
- le sébagate (D.O.S.)

Par ces mesures, nous avons pu montrer que le phénomène était identique, à une constante près, pour ces six produits. Aussi, nous avons porté notre attention sur quatre d'entre eux,

les plus utilisés, comme plastifiant du P.V.C. Ce sont les D.O.P., D.H.P., D.B.P. et D.O.A.

Sur ces quatre produits, nous avons donc étudié la viscosité mécanique : leur variation avec la température présente des points singuliers où l'on peut observer un changement de la pente. Ceci signifie un changement de structure qui se répercute sur les propriétés électriques de ces diesters. En effet, les courbes comparées de la viscosité et du temps de relaxation, en fonction de  $\frac{1}{T}$  montrent le même phénomène de changement de pente aux mêmes températures.

Le calcul du rayon moléculaire par l'équation de DEBYE, dans laquelle entrent le temps de relaxation et la viscosité, donne une valeur qui est environ le  $1/3$  de celle du rayon calculé en tenant compte du poids moléculaire et de la densité. Ceci montre deux choses : la valeur nettement supérieure de la viscosité macroscopique (mécanique) sur la viscosité microscopique (électrique) et la différence existant entre le rayon de la molécule propre et celui du dipôle, c'est-à-dire de la partie de la molécule qui suit les variations du champ.

L'examen des courbes de dispersion (variation de  $\xi''$ ) et des lieux géométriques  $\xi'' = f(\xi')$  (théorie de COLE) montre que ces diesters plastifiants ne sont conformes au schéma adopté par DEBYE dans sa théorie, qu'aux basses températures. Les courbes de  $\xi''$  sont en effet de plus en plus affinées au fur et à mesure que la température diminue, c'est-à-dire que l'agitation thermique décroît. Aux basses températures, les lieux géométriques  $\xi'' = f(\xi')$  sont des demi-cercles parfaits. Aux plus hautes températures, ce ne sont plus que des arcs de cercle.

Certaines anomalies sur les courbes de  $\xi'$  et  $\xi''$  ont été observées en haute fréquence ( $f > 3$  MHz) et nous les avons attribuées à des résonnances internes.

B) - P.V.C. PLASTIFIÉ AVEC LE D.O.P. et LE D.O.A.-

Nous avons ensuite étudié la plastification du P.V.C. par le D.O.P. et le D.O.A.

Ces deux plastifiants de classes différentes (diesters aromatique et aliphatique) ont une action générale comparable en ce qu'ils diminuent le temps de relaxation. Cependant, l'action interne de chacun est différente : le D.O.P., plastifiant charnière, est très bien compatible et a une action moins plastifiante que le D.O.A., beaucoup moins compatible cependant, qui est un plastifiant non charnière.

Les mélanges plastifiés présentent une grande répartition des temps de relaxation. Cette répartition provoque un élargissement des courbes d'absorption qui présentent un maximum dont la valeur est environ la moitié de ce que laisse prévoir la théorie.

Les courbes de COLE, lieux géométriques complexes

$\xi'' = f(\xi')$  sont alors des arcs de cercle, caractérisés par un angle du rayon issu du point  $\xi \rightarrow \infty$  avec l'axe des  $\xi'$  égal à environ 40 deg.

Là aussi, nous sommes loin des résultats que laissaient prévoir la théorie pour laquelle ce lieu géométrique est un demi-cercle parfait, donc caractérisé par un angle nul. C'est encore une des conséquences de la grande répartition des temps de relaxation.

o

o o



## R E M E R C I E M E N T S

-0-

Nous tenons à manifester notre vive gratitude à Monsieur le Professeur J. GRANIER, de la faculté des Sciences de Montpellier qui a bien voulu nous guider dans ce travail.

Nous remercions également la Société "LES USINES DE MELLE" pour l'aide qu'elle nous a apportée dans ces recherches, en nous donnant toutes facilités pour l'utilisation du matériel et en mettant à notre disposition le temps nécessaire et la bibliographie.

---oOo---



ÉTUDE DIÉLECTRIQUE  
DES DIESTERS PLASTIFIANTS  
ET DE LEUR ACTION  
SUR LE CHLORURE DE POLYVINYLE

---

THÈSE

SOUTENUE DEVANT LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

le 23 novembre 1959

par

**M. Roger GIGAULT**

---

COMMISSION D'EXAMEN :

MM. GRANIER, *Président*.

MOUSSERON }  
CAILLON } *Examineurs.*

---

II. — COURBES ET SCHÉMAS



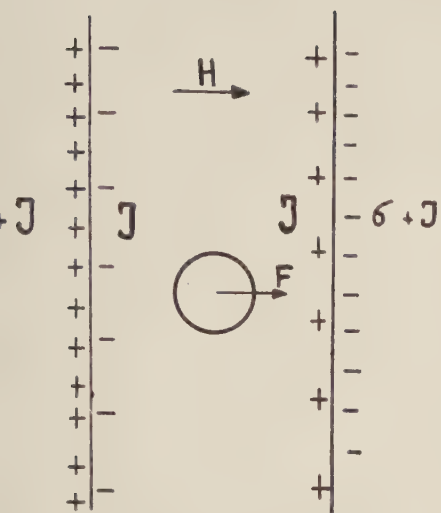


FIG. 1. — Couches de glissement.

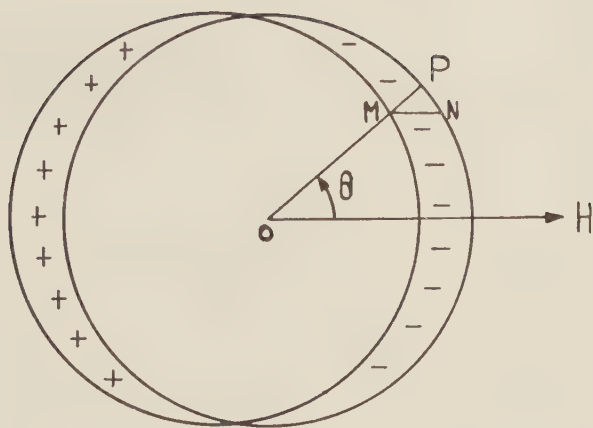


FIG. 2. — Calcul du champ dans une cavité sphérique.

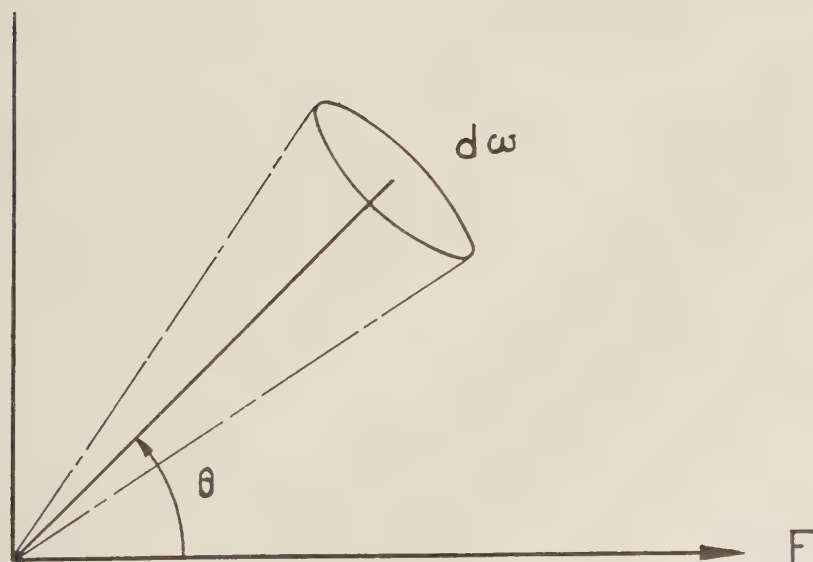


FIG. 3. — Polarisation par dipôles permanents.

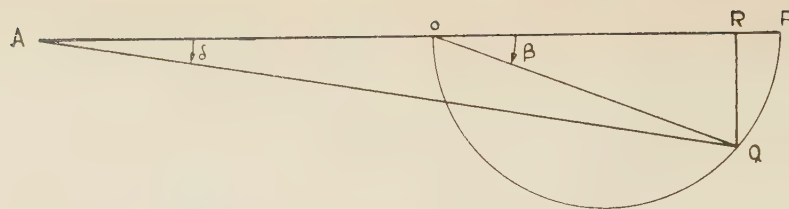


FIG. 4. — Construction géométrique représentant les pertes en alternatif.

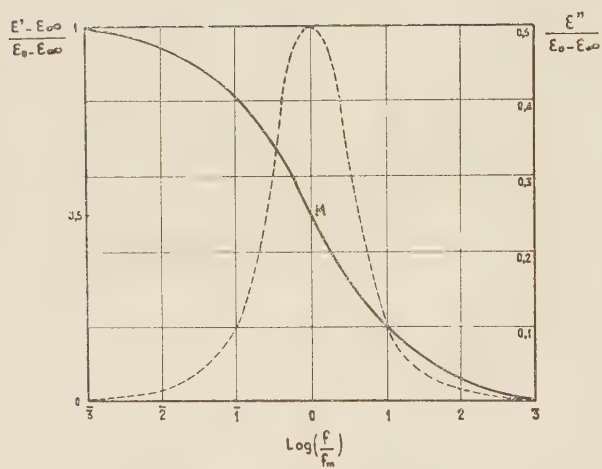


FIG. 5.  
Variation de  $\epsilon'$  (trait plein)  
et  $\epsilon''$  (trait pointillé)  
en fonction de la fréquence.

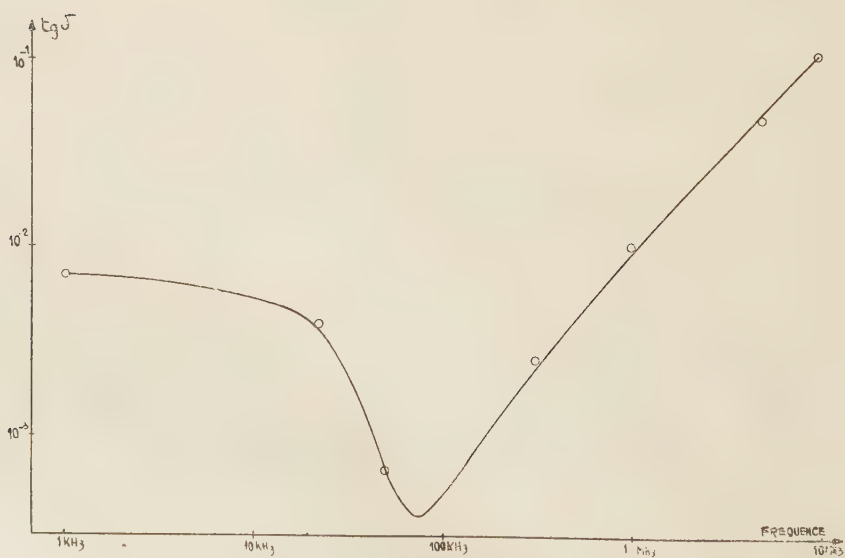


FIG. 6. — Variation de  $\text{tg } \delta$  en fonction de la fréquence pour le Di-Octyl-Phtalate à  $18^\circ \text{ C}$ .

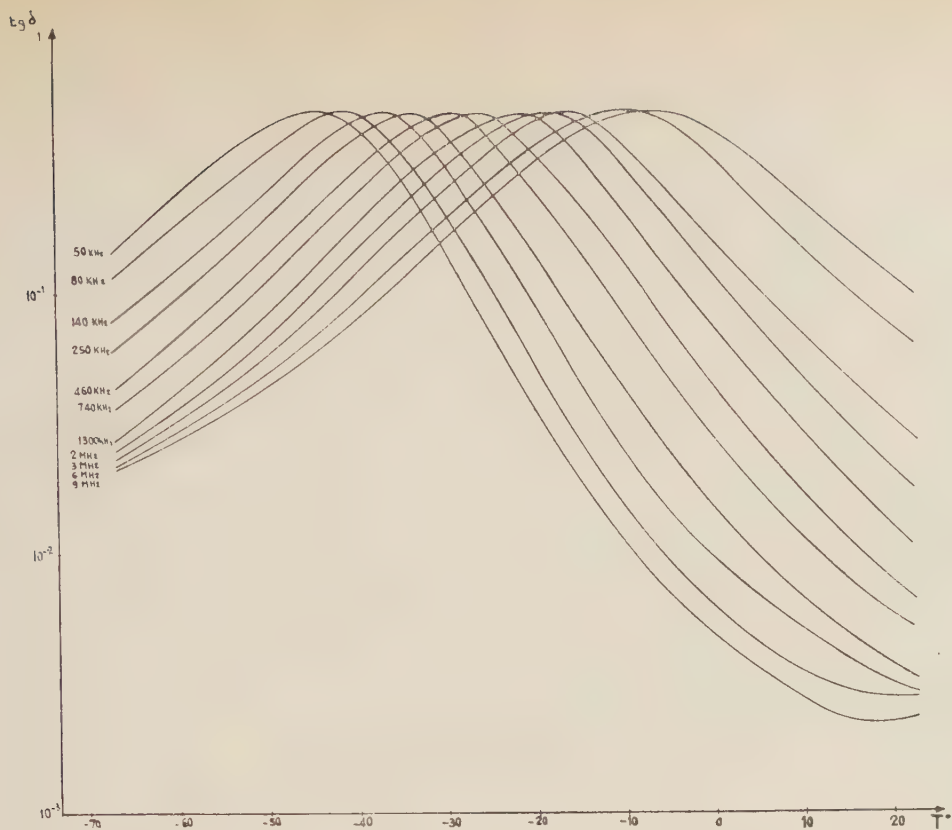


FIG. 7. —  $\text{tg } \delta$  pour Di-Octyl-Phtalate.  
Lignes d'isofréquences en fonction de la température.

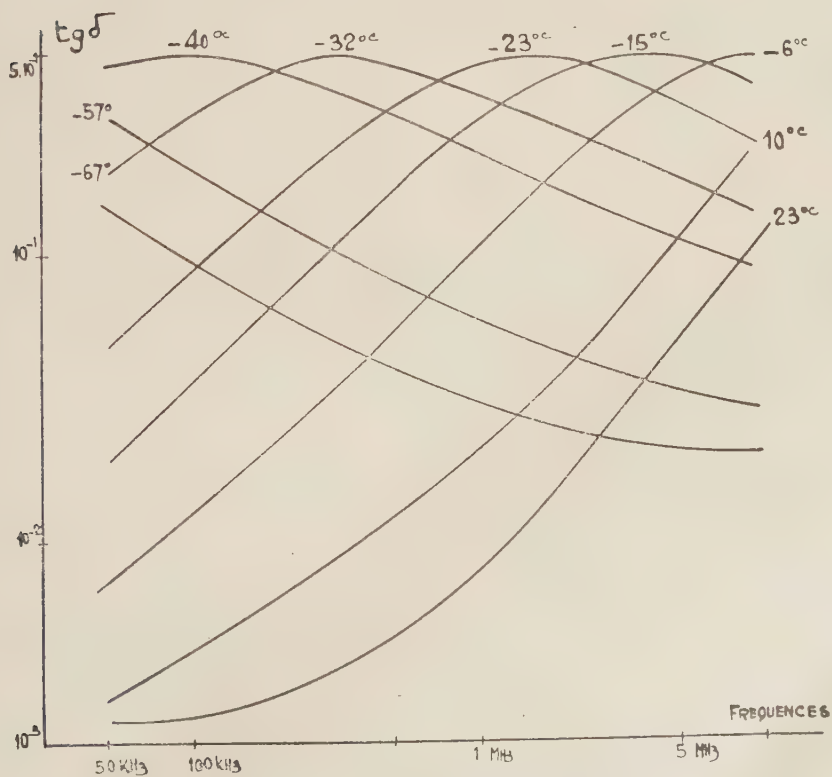


FIG. 8. —  $\text{tg } \delta$  pour Di-Octyl-Phtalate.  
Lignes d'isothermes en fonction de la fréquence.

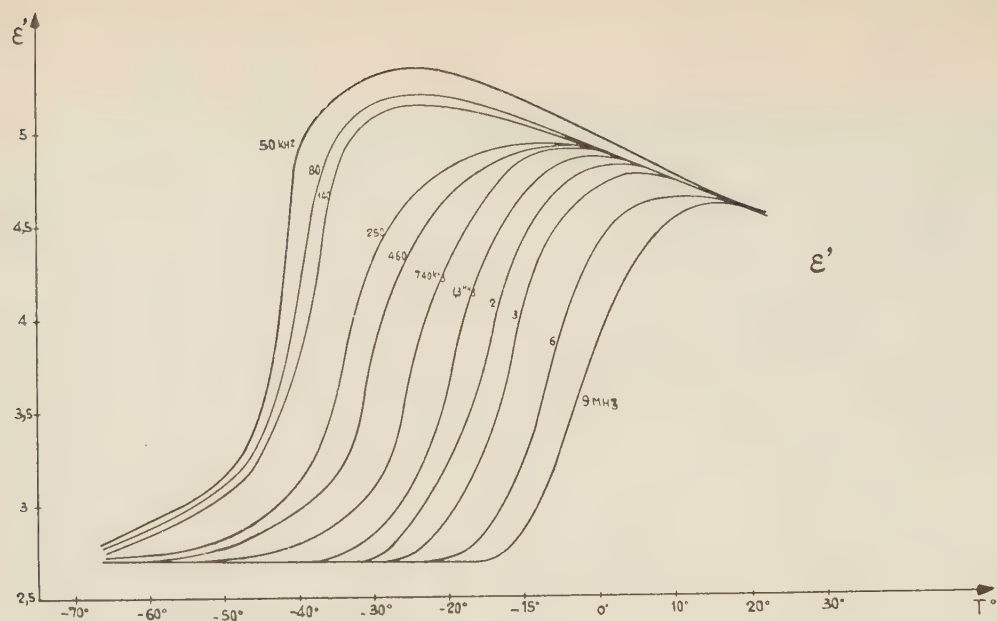


FIG. 9. —  $\epsilon'$  pour Di-Octyl-Phtalate. Lignes d'isofréquences en fonction de la température.

FIG. 10.  
 $\epsilon'$  pour Di-Octyl-Phtalate.  
Lignes d'isothermes  
en fonction de la fréquence.

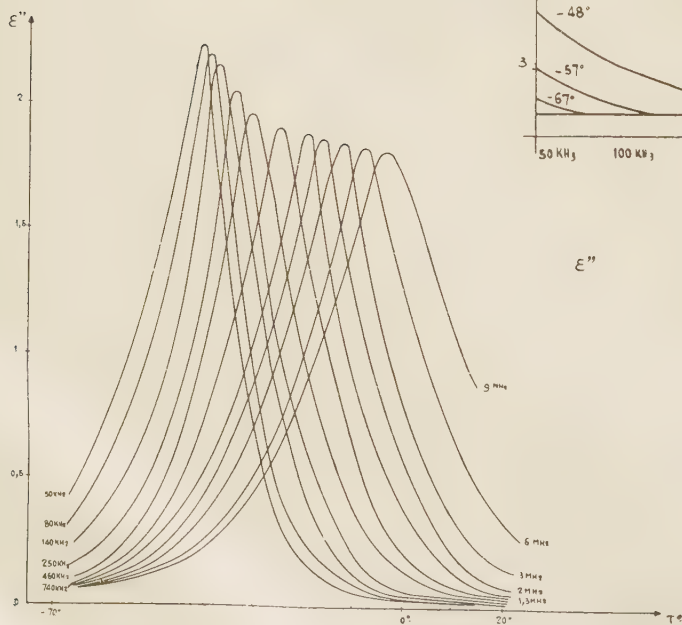
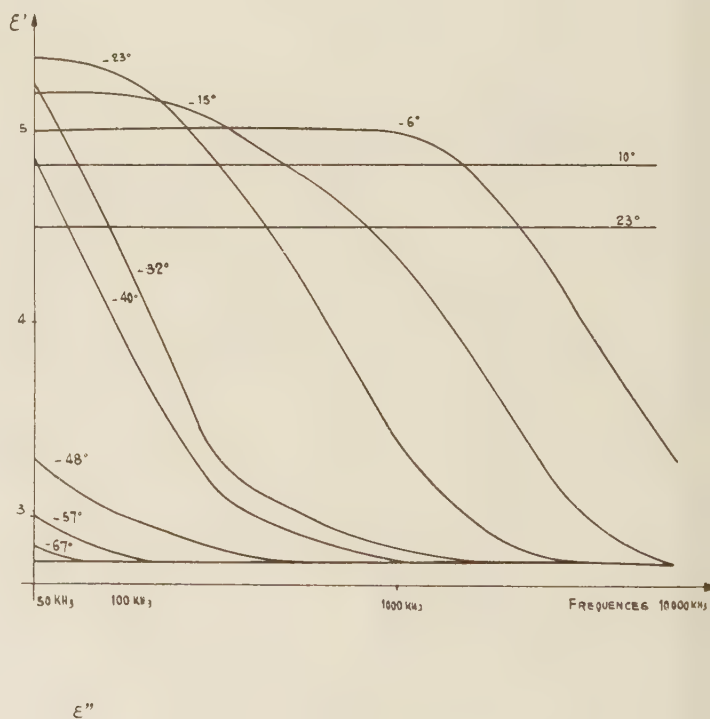


FIG. 11.  
 $\epsilon''$  pour Di-Octyl-Phtalate.  
Lignes d'isofréquences  
en fonction  
de la température.

FIG. 12.  
pour Di-Octyl-Phtalate.  
Lignes d'isothermes  
fonction de la fréquence,

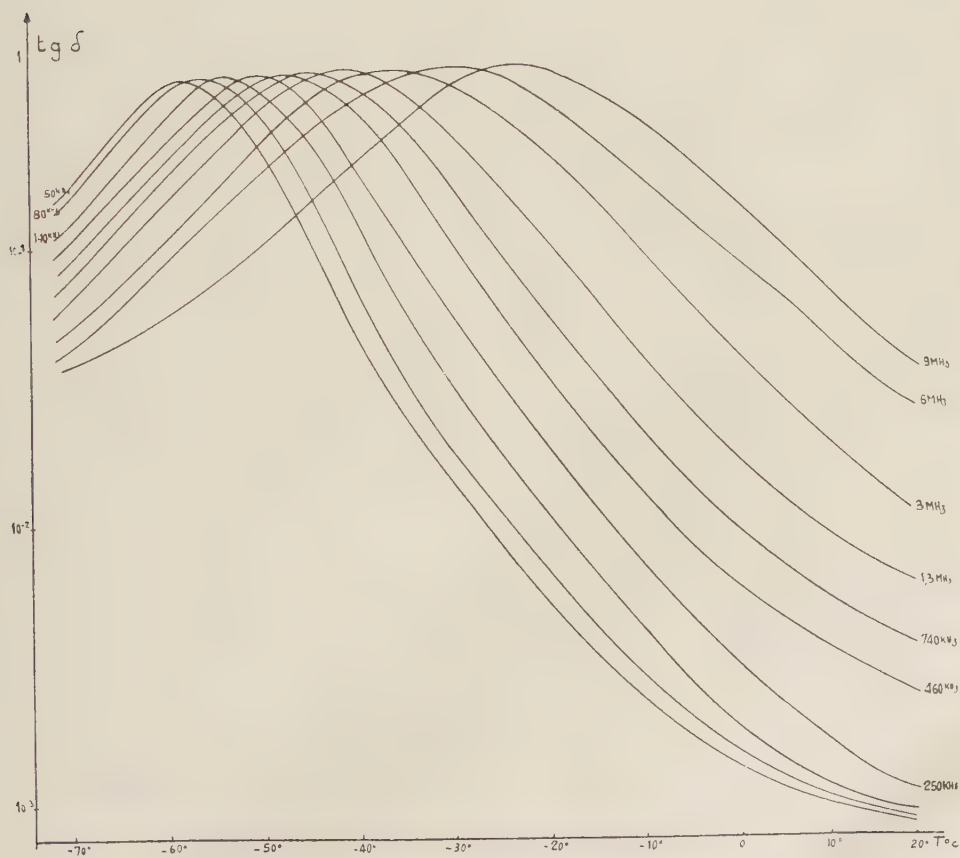
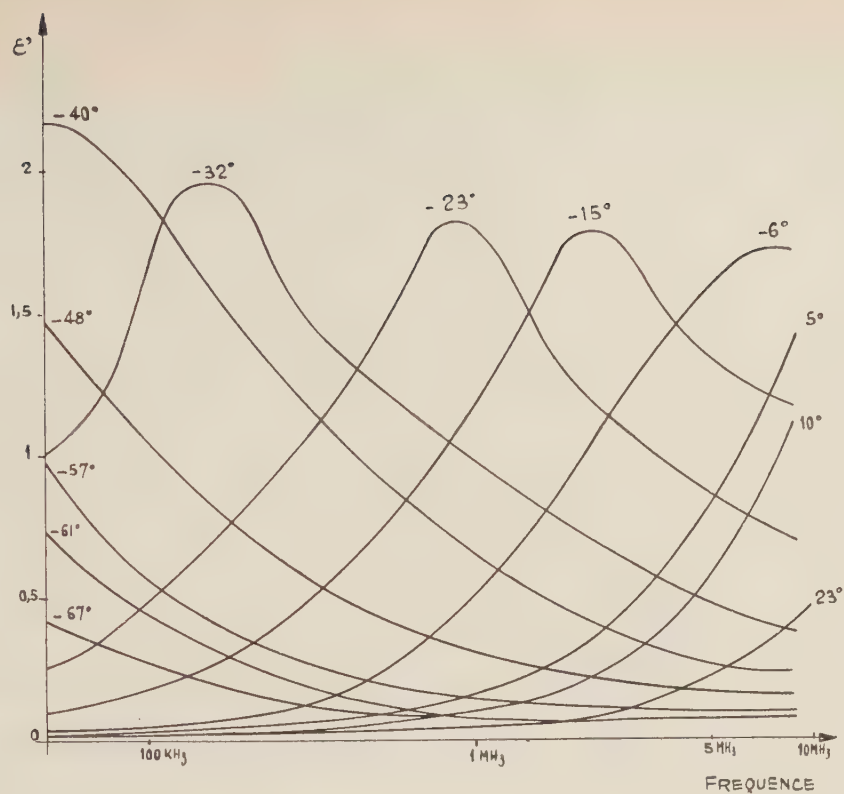


FIG. 13. —  $\text{tg } \delta$  pour Di-Heptyl-Phtalate.  
Lignes d'isofréquences en fonction de la température.

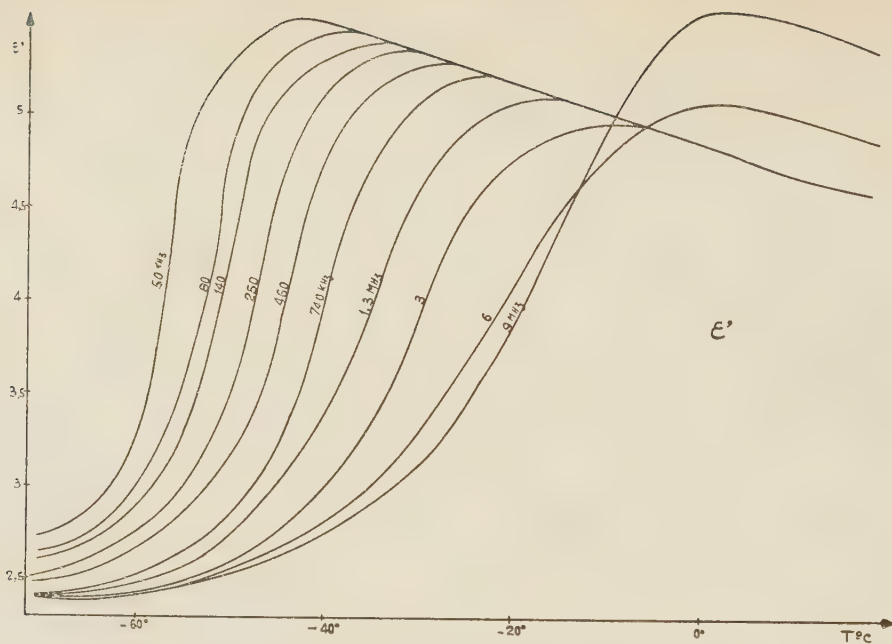


FIG. 14. —  $\epsilon'$  pour Di-Heptyl-Phtalate. Lignes d'isofréquences.

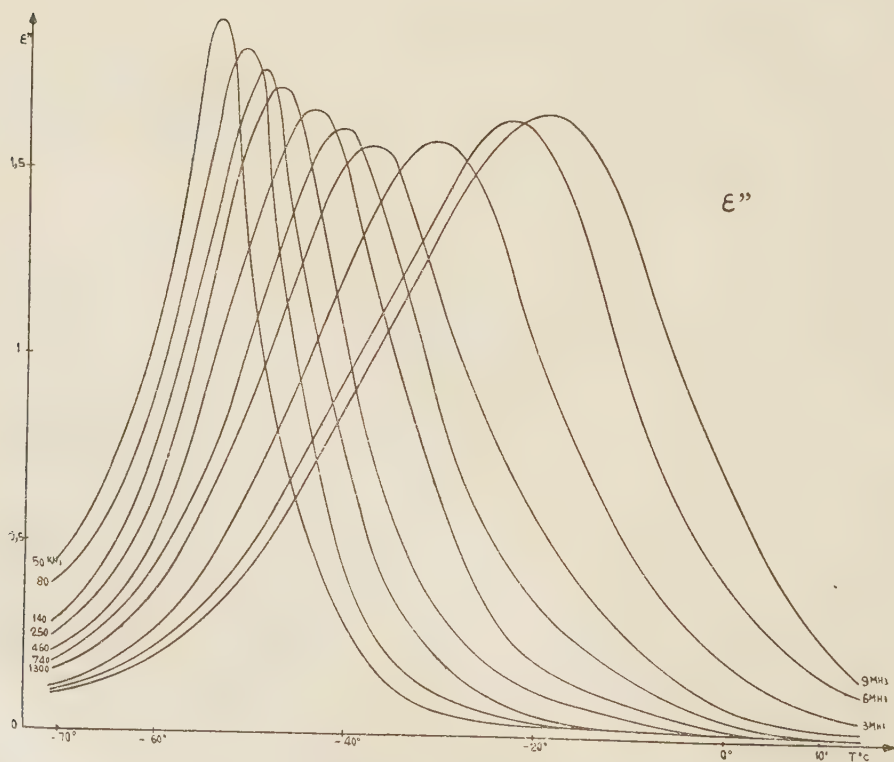


FIG. 15. —  $\epsilon''$  pour Di-Heptyl-Phtalate. Lignes d'isofréquences.

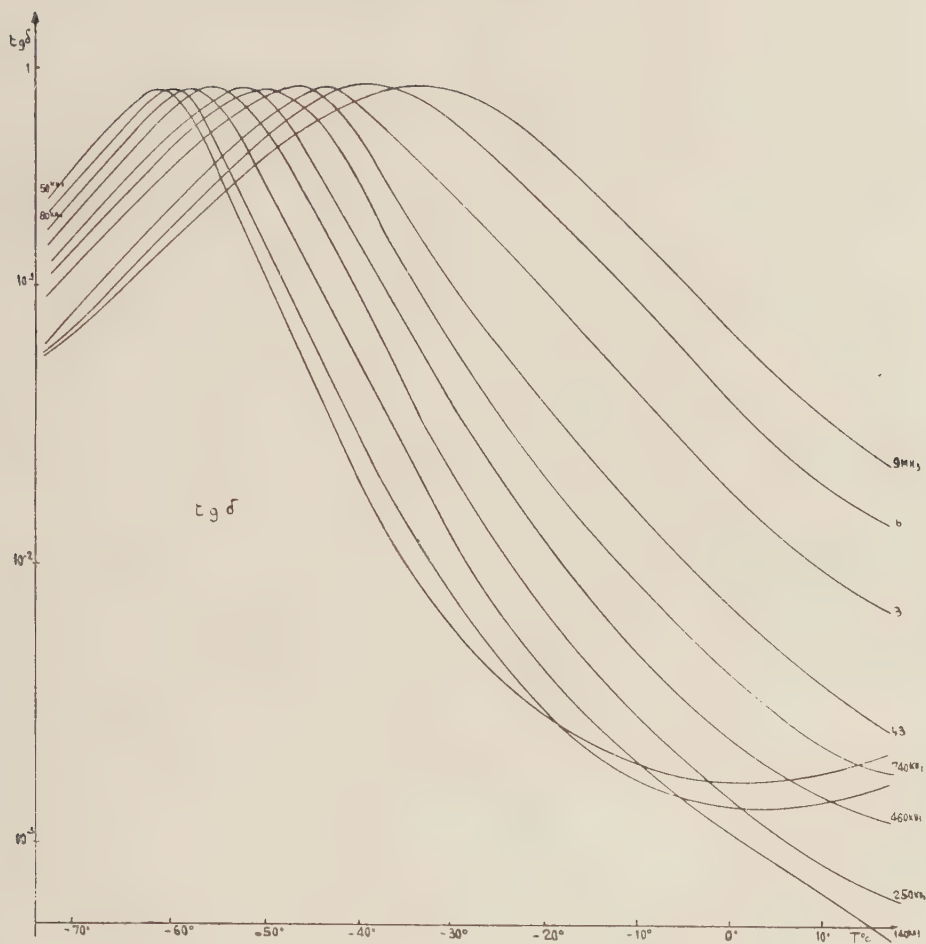


FIG. 16. —  $\text{tg } \delta$  pour Di-Butyl-Phtalate. Lignes d'isofréquences.

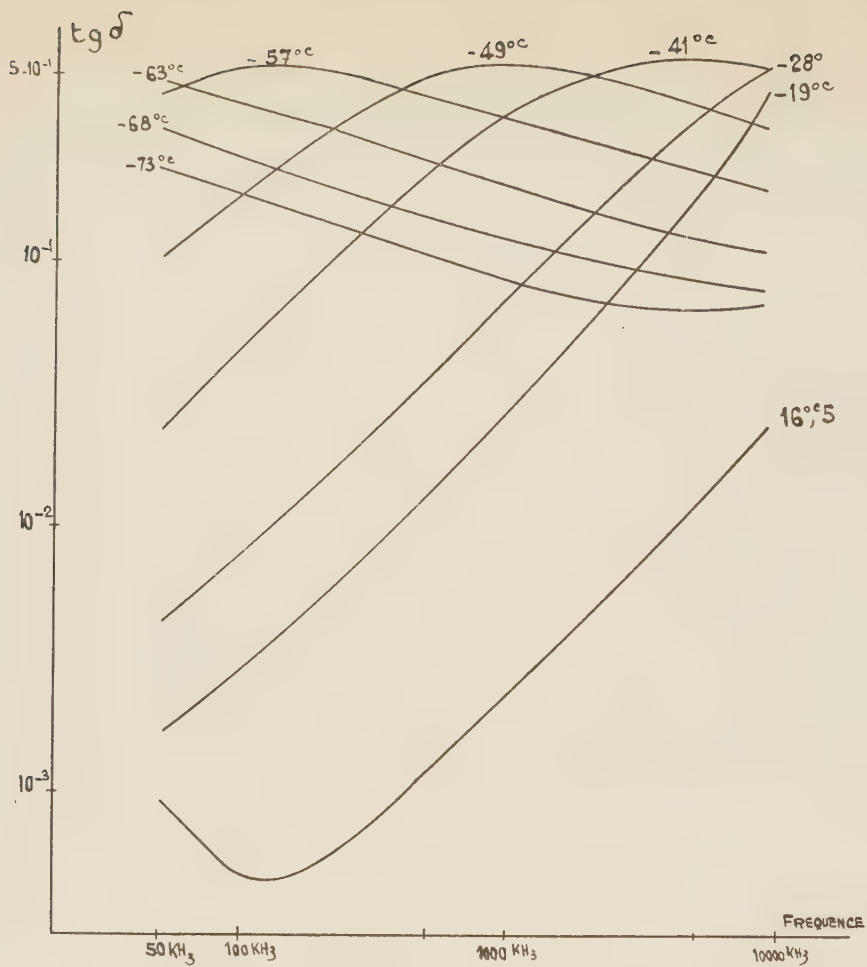


FIG. 17.  
tg  $\delta$  pour Di-Butyl-Phtalate  
Lignes d'isothermes.

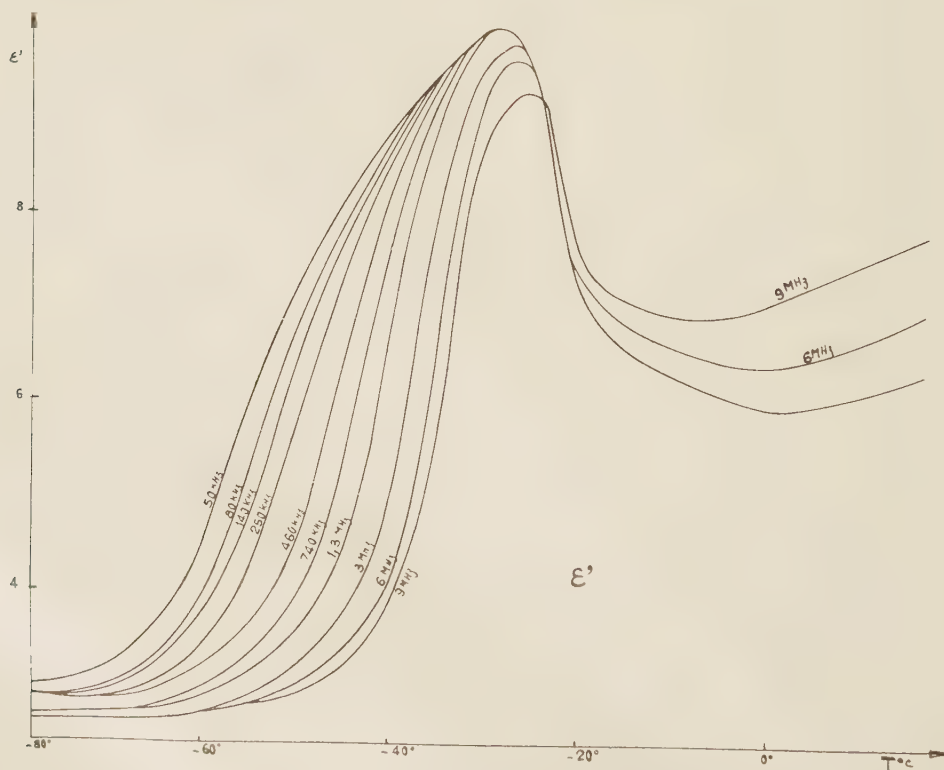


FIG. 18. —  $\epsilon'$  pour Di-Butyl-Phtalate. Lignes d'isofréquences.

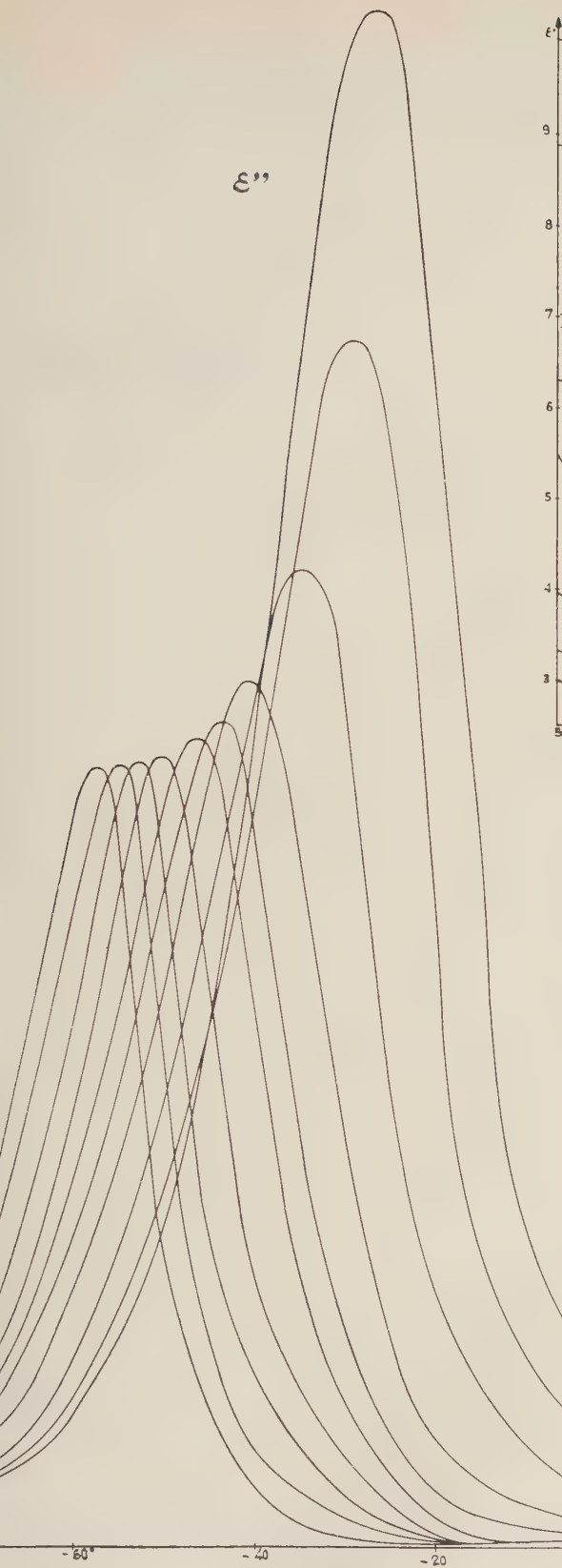


FIG. 20.

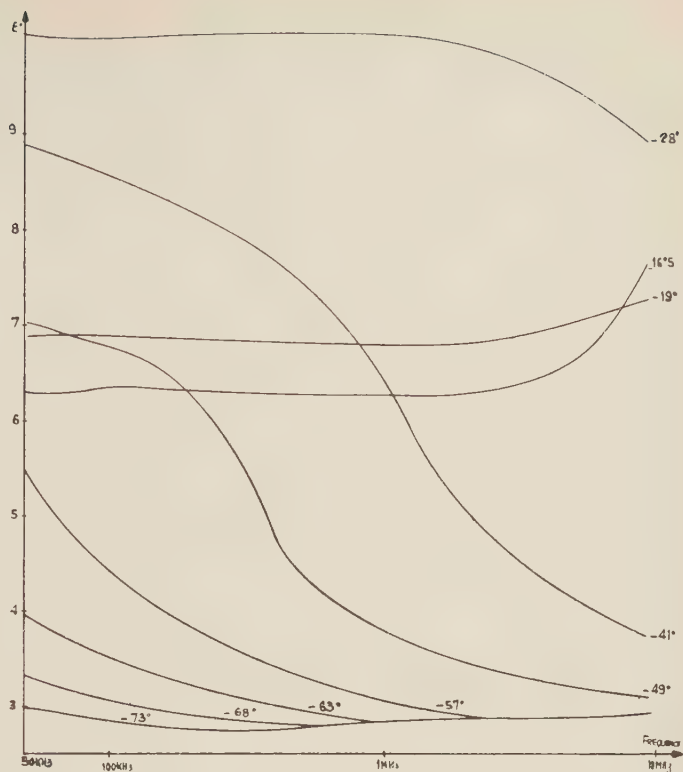


FIG. 19. —  $\epsilon'$  pour Di-Butyl-Phtalate  
Lignes d'isothermes.

FIG. 20. —  $\epsilon''$  pour Di-Butyl-Phtalate.  
Lignes d'isofréquences.

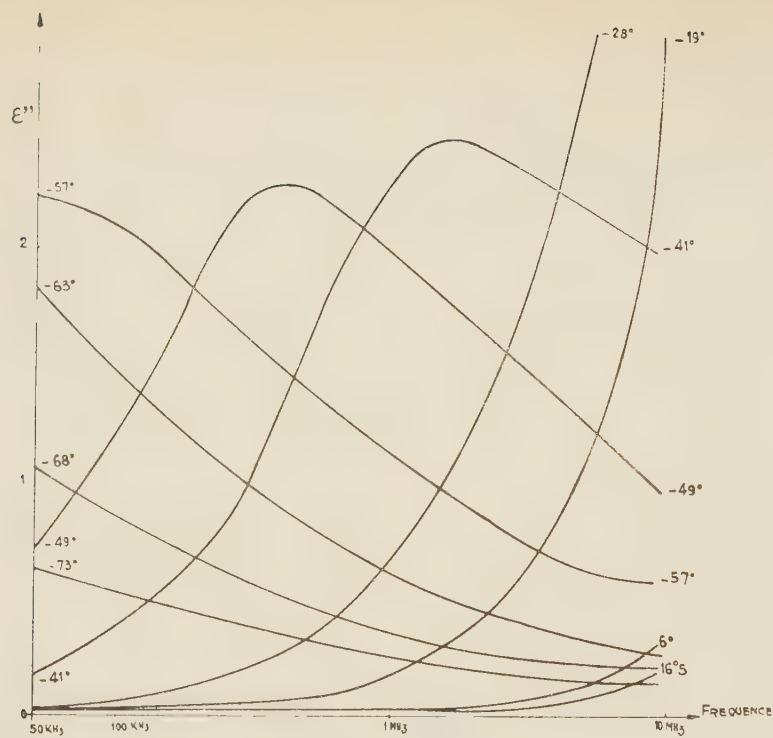


FIG. 21.  
 $\epsilon''$  pour Di-Butyl-Phtalate.  
 Lignes d'isothermes.

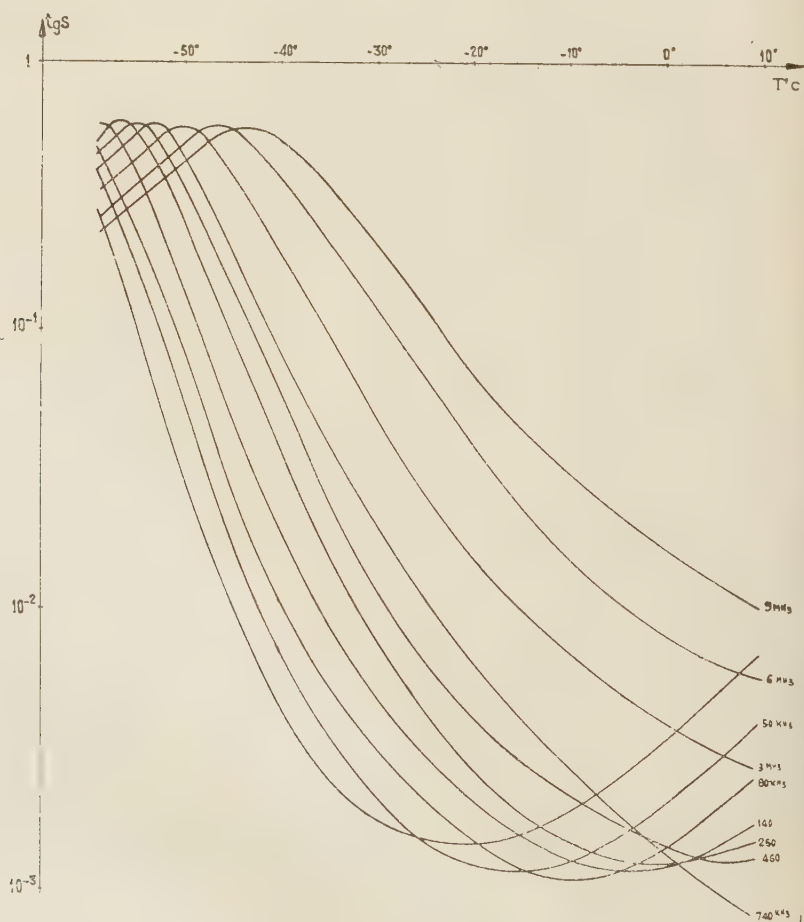


FIG. 22.  
 $\text{tg } \delta$  pour Di-Ethyl-Phtalate.  
 Lignes d'isofréquences.

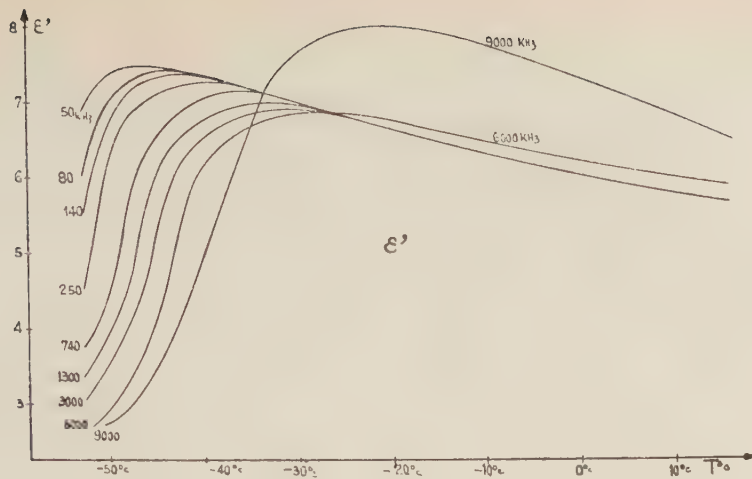


FIG. 23. —  $\epsilon'$  pour Di-Ethyl-Phtalate. Lignes d'isofréquences.

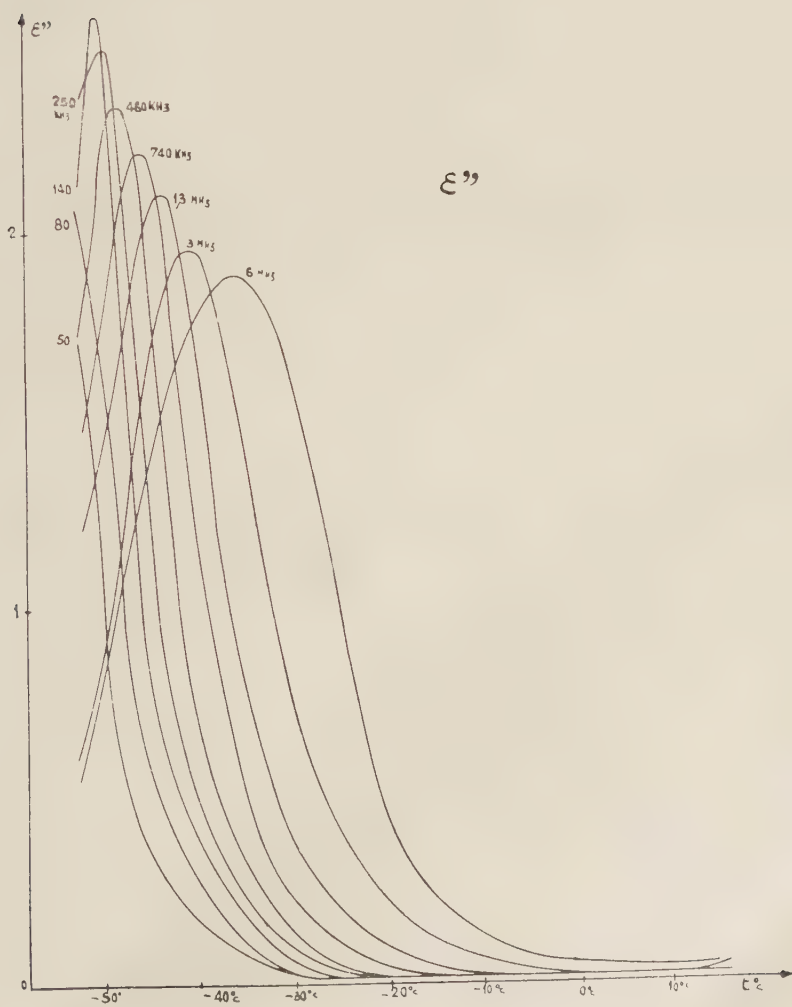


FIG. 24. —  $\epsilon''$  pour Di-Ethyl-Phtalate. Lignes d'isofréquences.

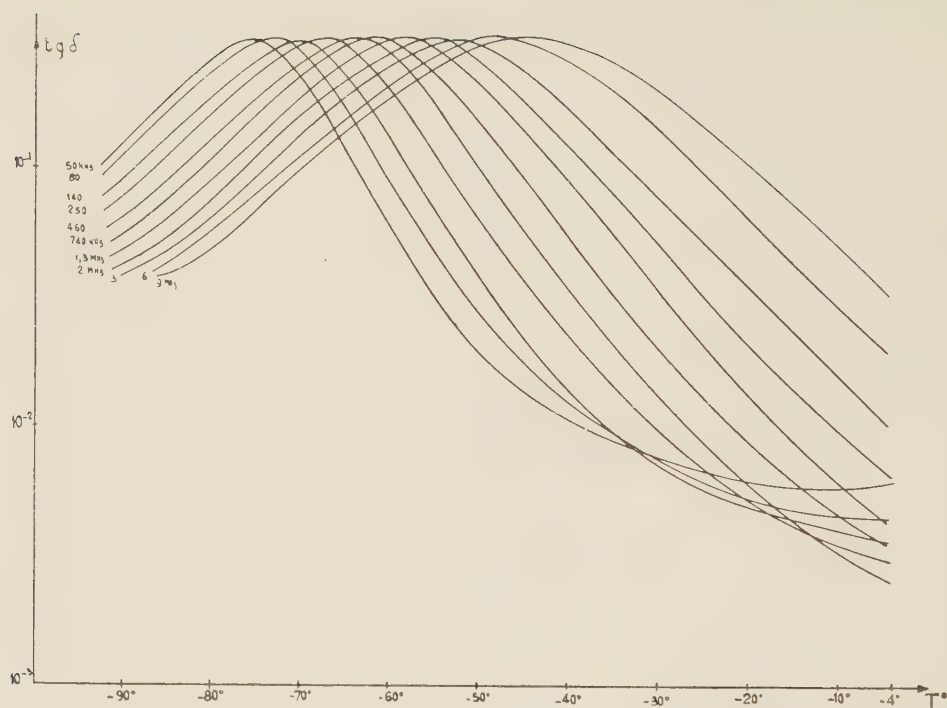


FIG. 25. —  $\text{tg } \delta$  pour Di-Octyl-Adipate. Lignes d'isofréquences.



FIG. 26. —  $\epsilon'$  pour Di-Octyl-Adipate. Lignes d'isofréquences.

FIG. 27.  
 $\epsilon''$  pour Di-Octyl-Adipate.  
 Lignes d'isofréquences.

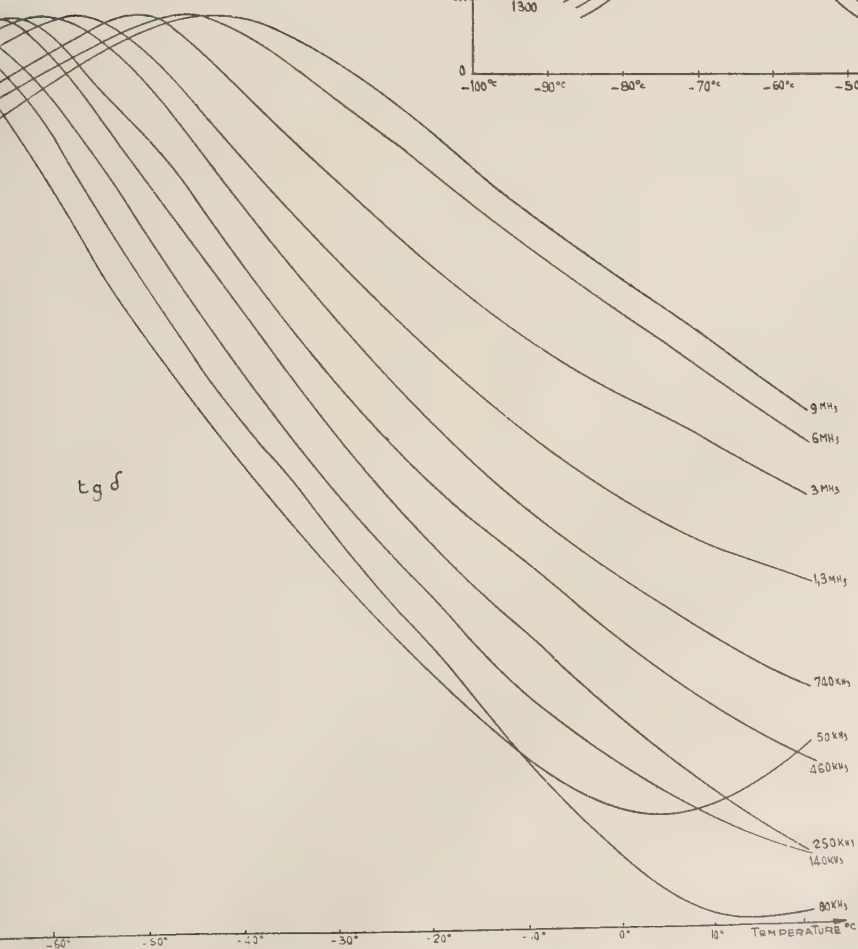
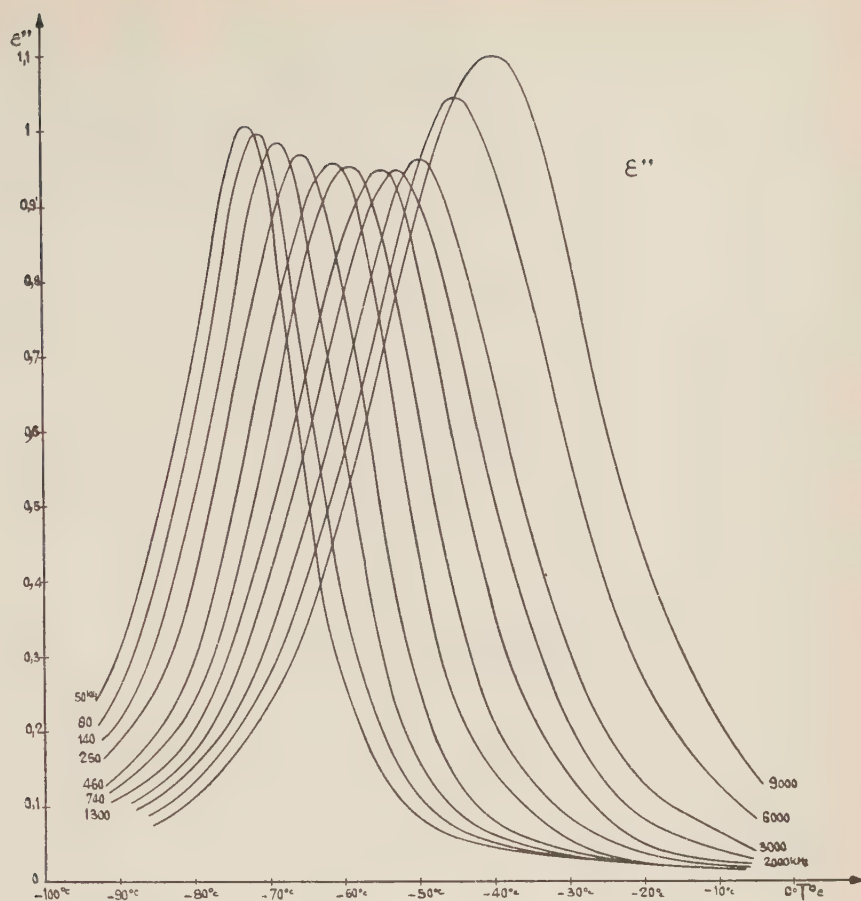


FIG. 28.  
 $\text{tg } \delta$  pour  
 Di-Octyl-Sebaçate.  
 Lignes d'isofréquences.

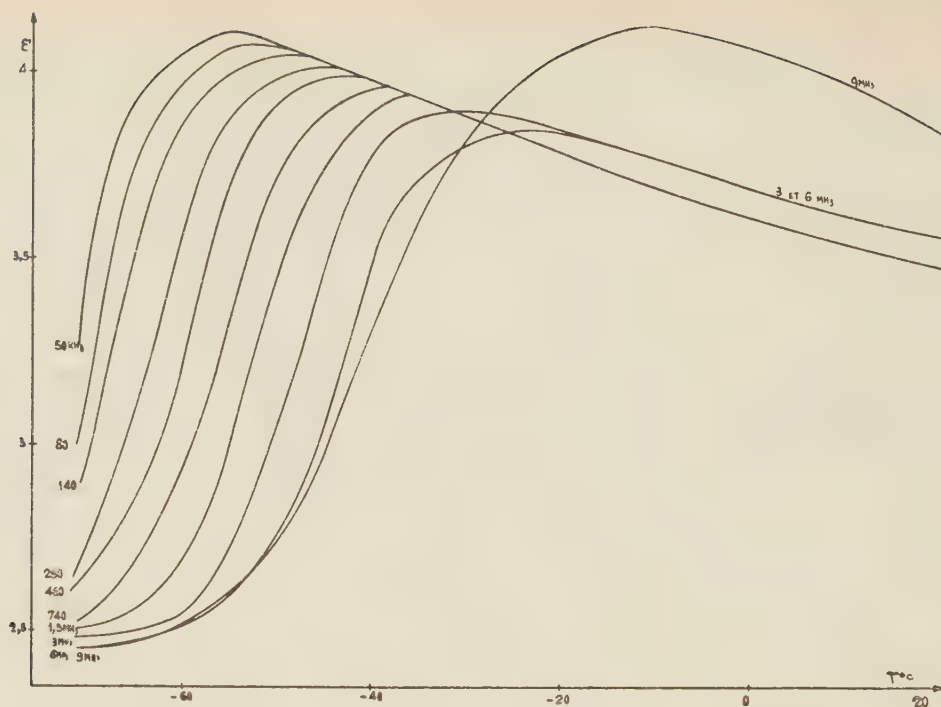


FIG. 29. —  $\epsilon'$  pour Di-Octyl-Sebaçate. Lignes d'isofréquences.

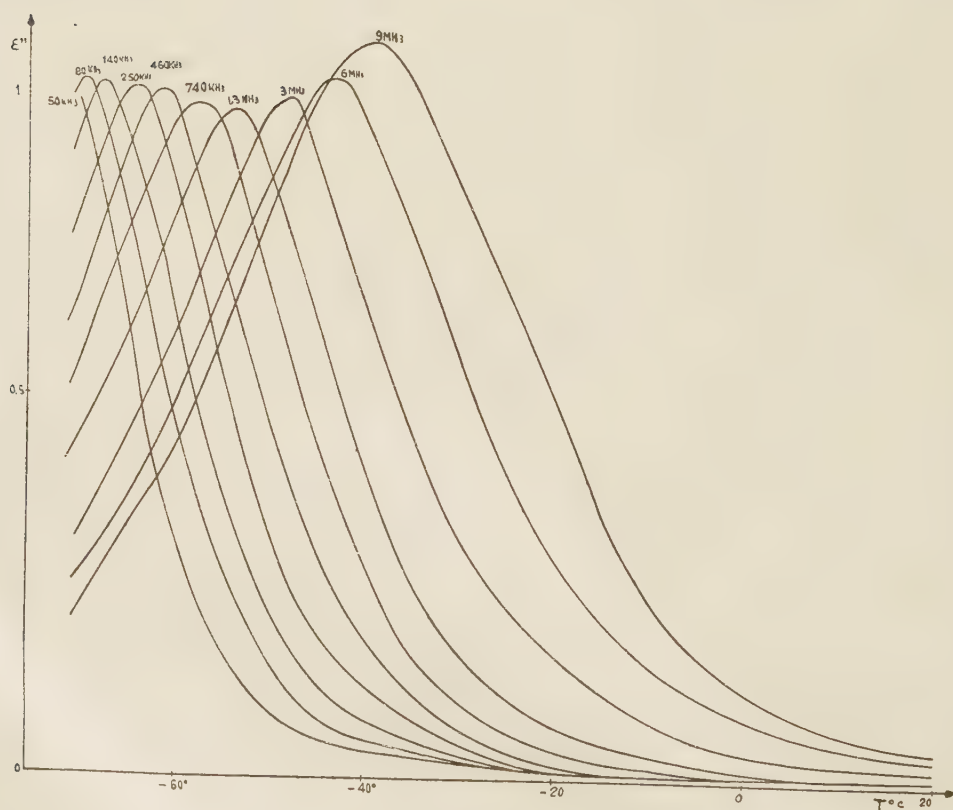


FIG. 30. —  $\epsilon''$  pour Di-Octyl-Sebaçate. Lignes d'isofréquences.

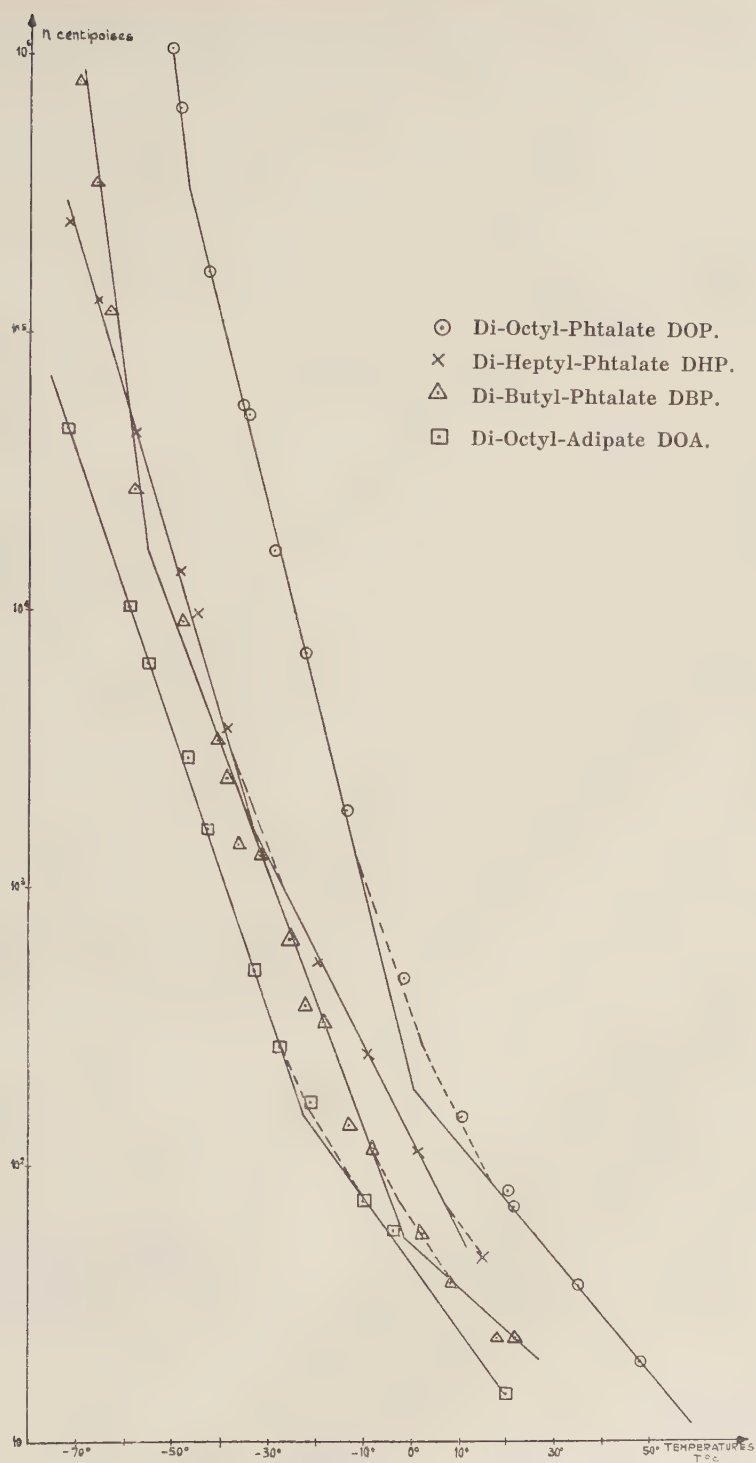


FIG. 31. — Viscosité en fonction de la température.

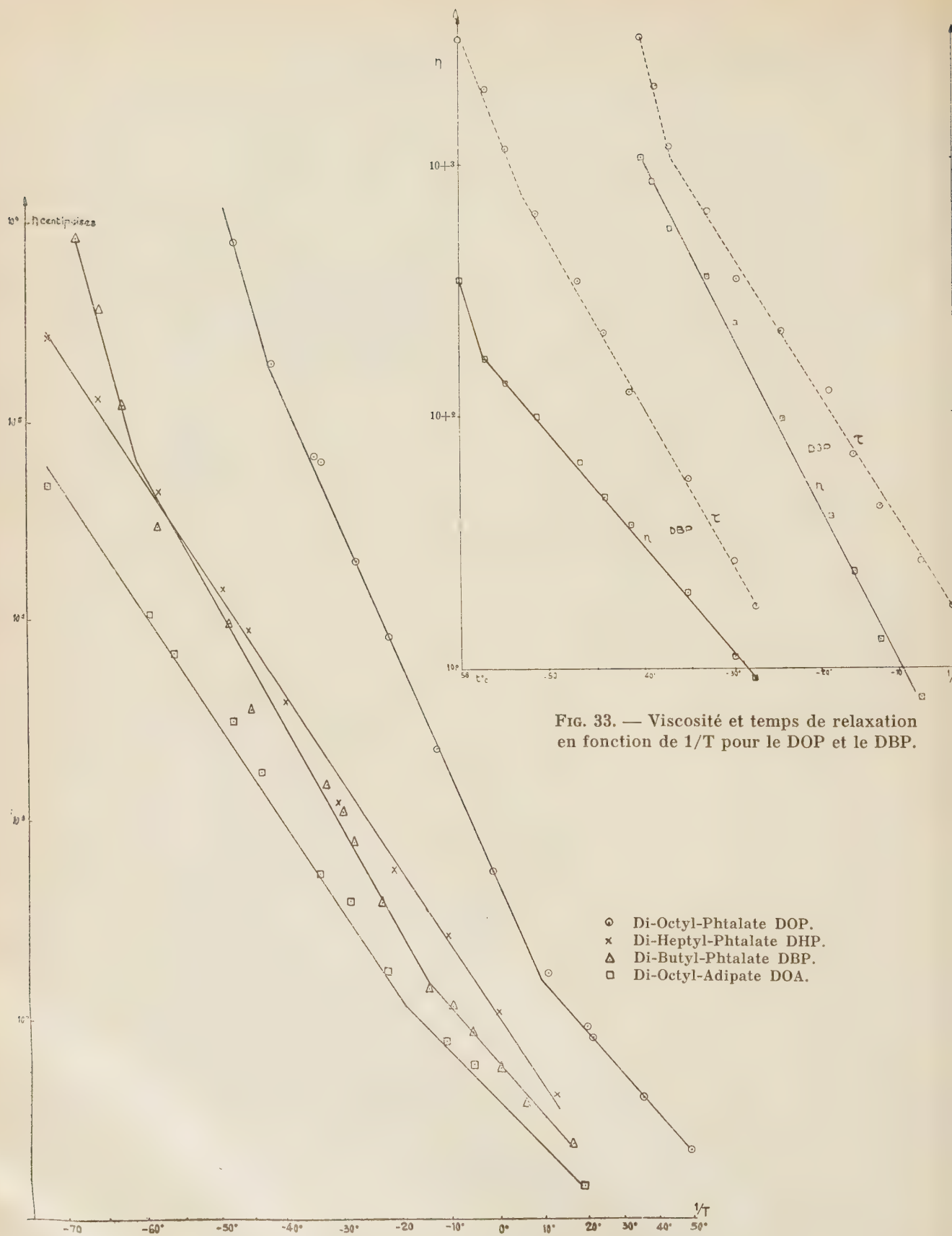


FIG. 33. — Viscosité et temps de relaxation en fonction de  $1/T$  pour le DOP et le DBP.

FIG. 32. — Viscosité en fonction de l'inverse de la température absolue.

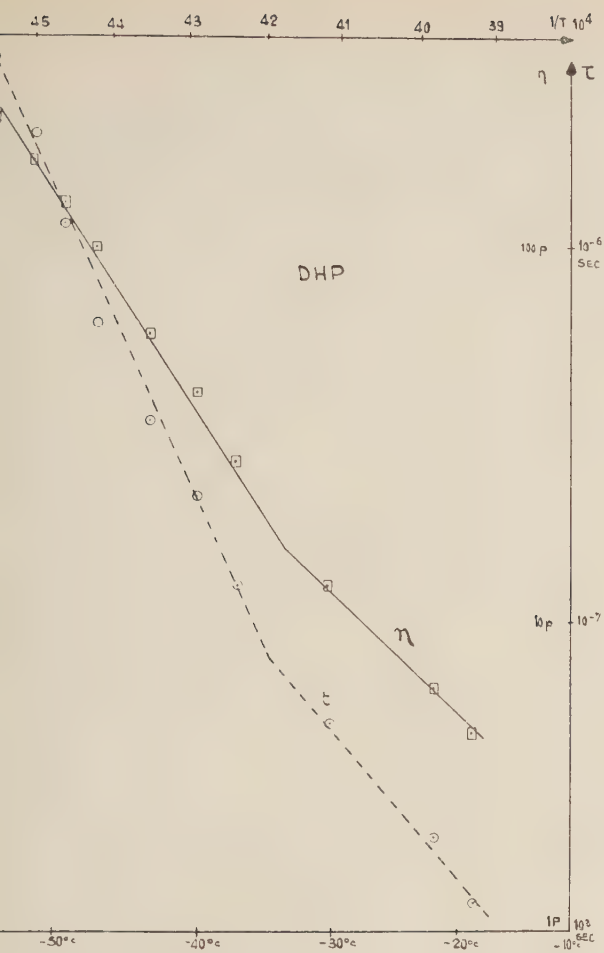


FIG. 34.

FIG. 34.  
Viscosité et temps de relaxation  
en fonction de  $1/T$  pour le DHP.

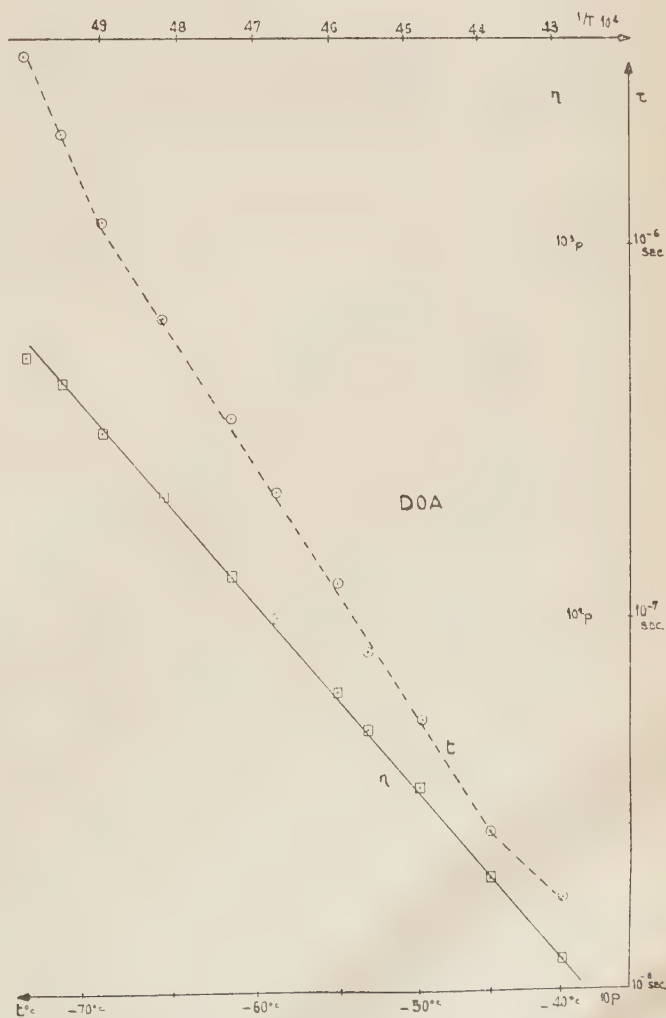


FIG. 35.

FIG. 35.  
Viscosité et temps de relaxation  
en fonction de  $1/T$  pour le DOA.

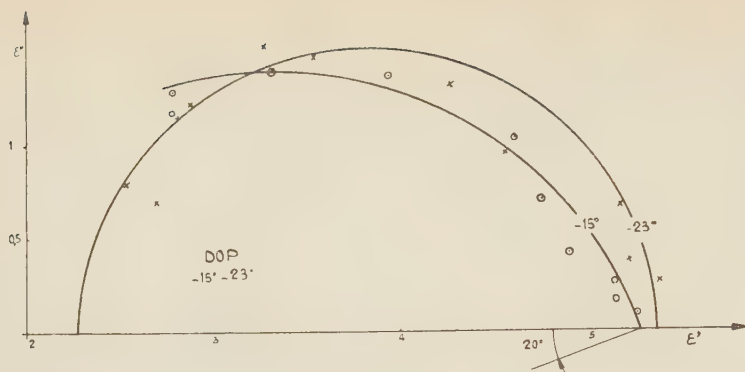


FIG. 36.  
Cercles de Cole  
pour le DOP à  $-15^{\circ}$  C et  $-23^{\circ}$  C.

FIG. 37.  
Cercles de Cole  
pour le DHP à  $-22^{\circ}$  C et  $-44^{\circ}$  C.

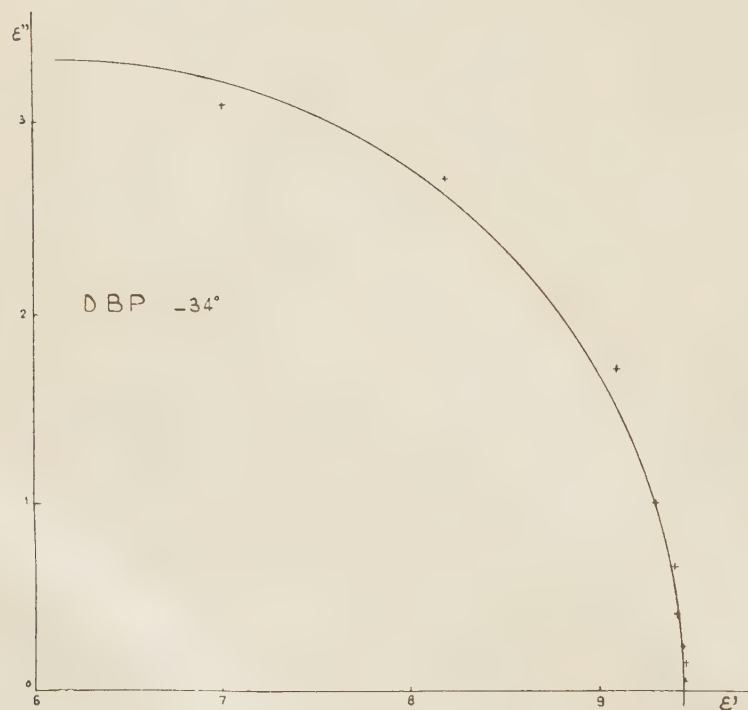
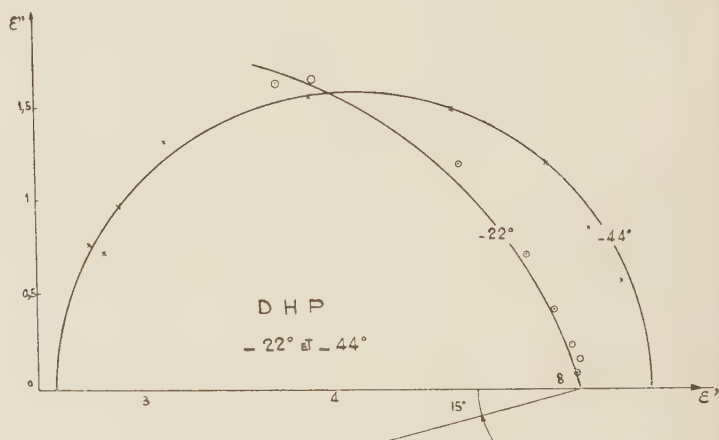


FIG. 38.  
Cercle de Cole  
pour le DBP à  $-34^{\circ}$  C.

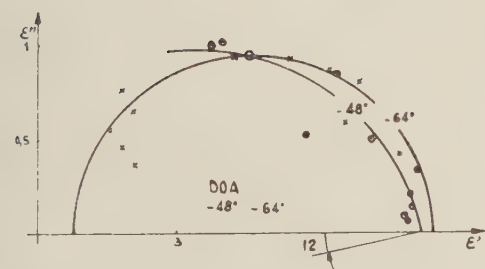
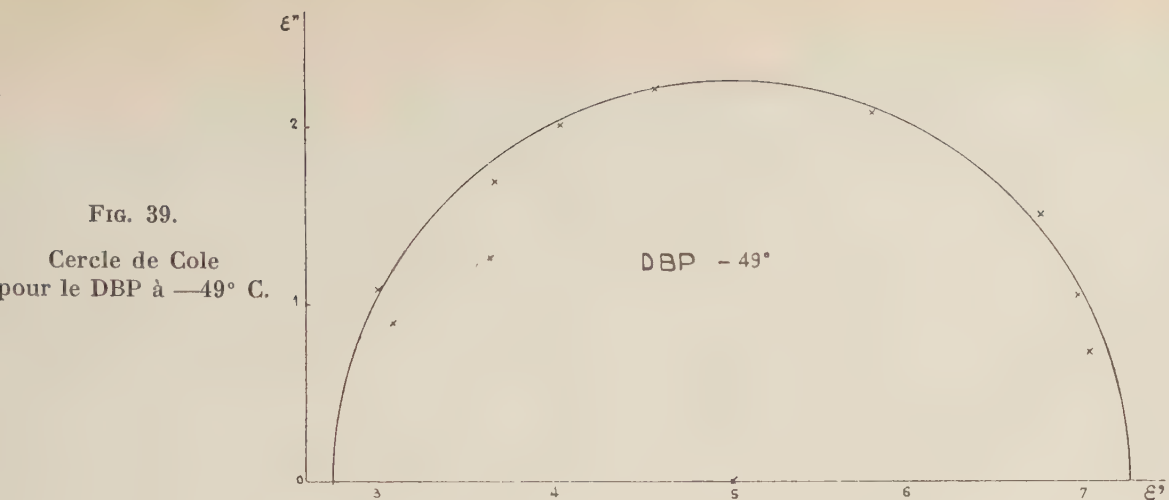
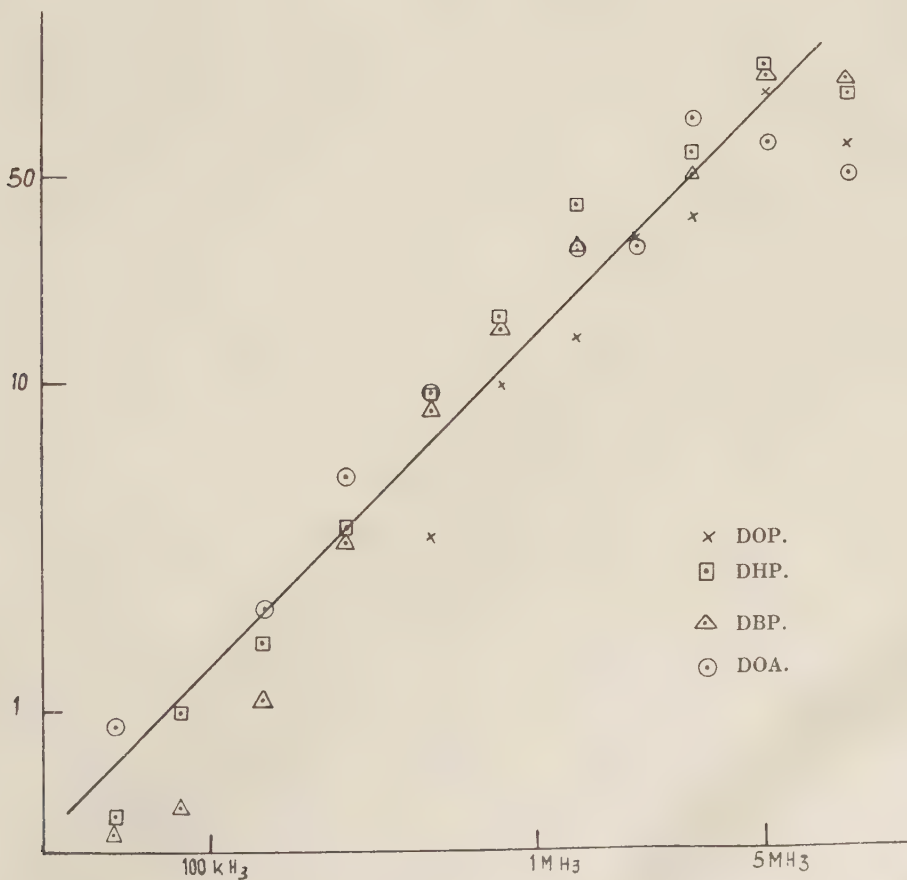


FIG. 40.

Cercles de Cole  
pour le DOA à  $-48^{\circ}\text{C}$  et  $-64^{\circ}\text{C}$ .

FIG. 41.

$\text{Log} \frac{\epsilon_0 - \epsilon^*}{\epsilon^* - \epsilon_{\infty}}$   
en fonction du Log  
de la fréquence.



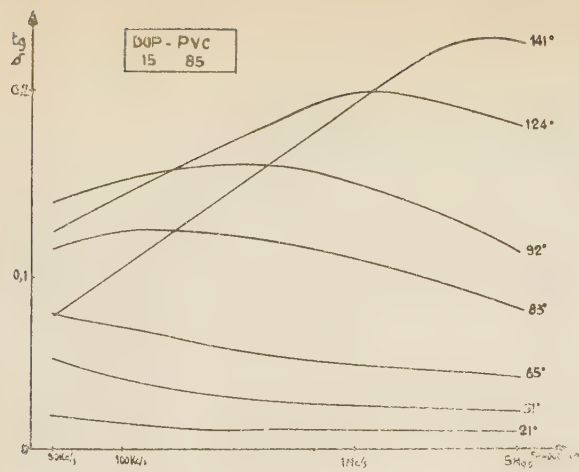


FIG. 42.

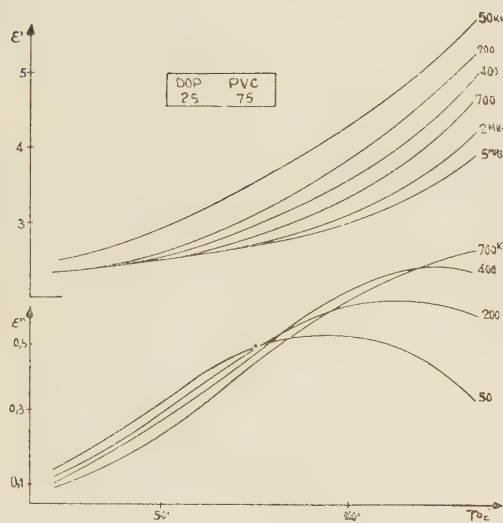


FIG. 44.

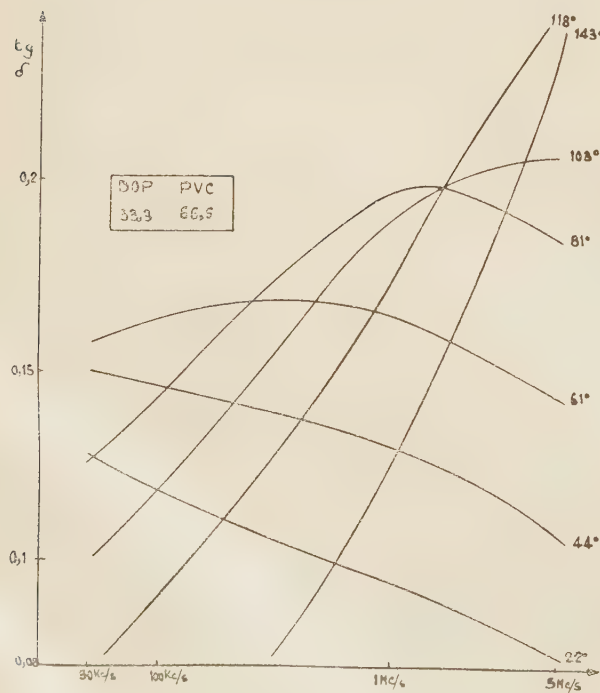


FIG. 45.

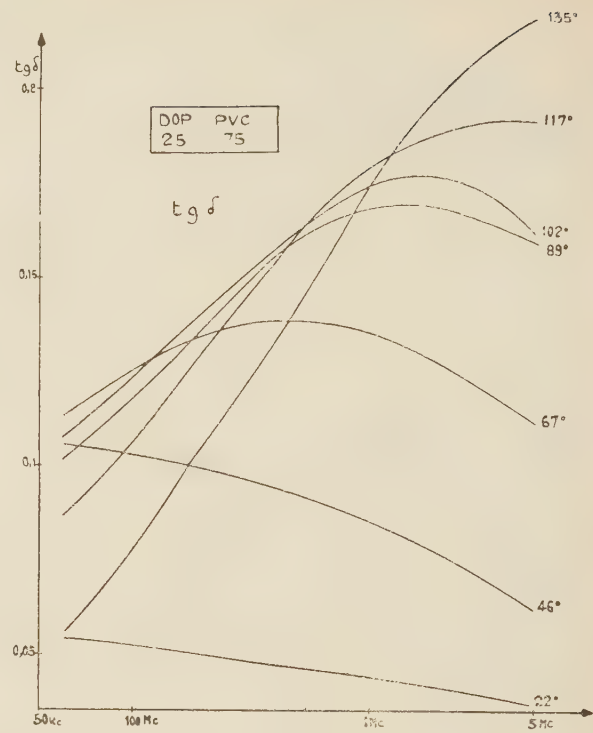


FIG. 43.

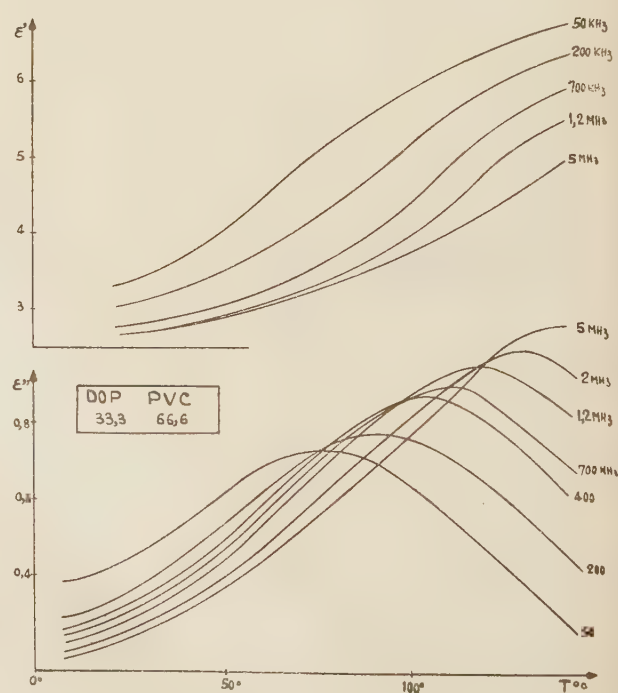


FIG. 46.

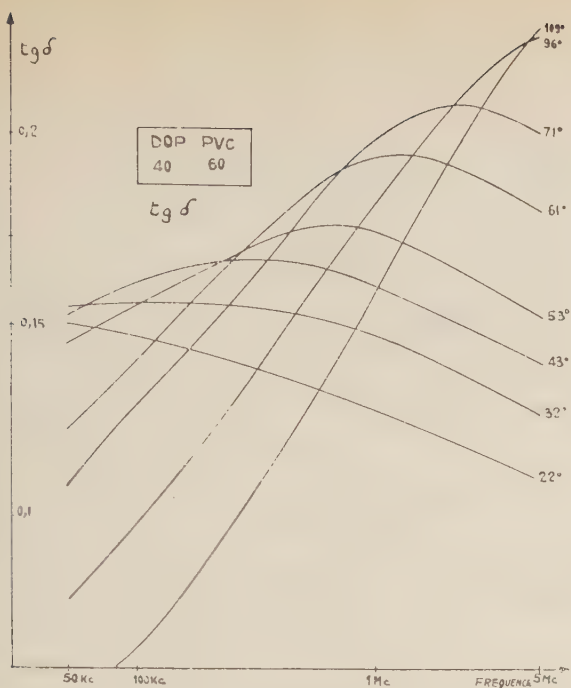


FIG. 47.

tg  $\delta$  pour le mélange DOP-PVC : 40-60.  
Lignes d'isothermes.

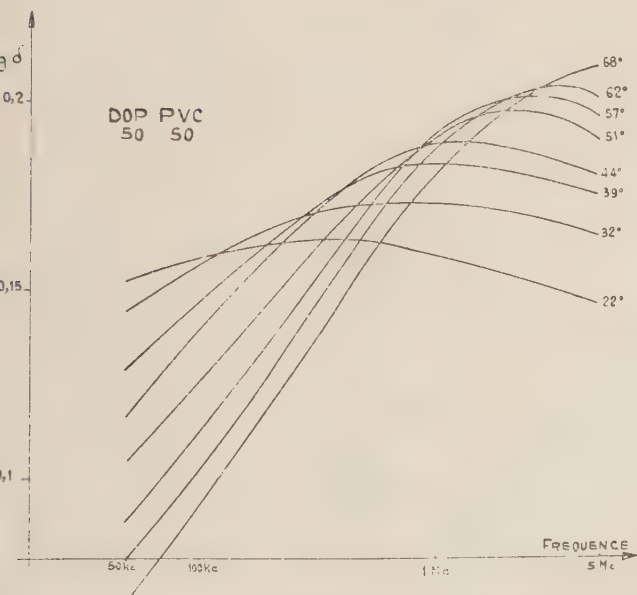


FIG. 48.

tg  $\delta$  pour le mélange DOP-PVC : 50-50.  
Lignes d'isothermes.

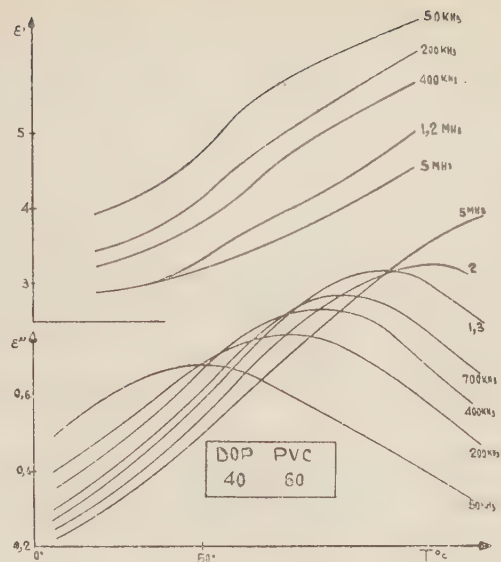


FIG. 49.

$\epsilon'$  et  $\epsilon''$  pour le mélange DOP-PVC : 40-60.  
Lignes d'isofréquences.

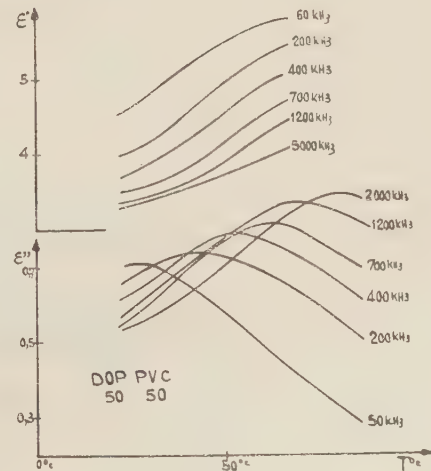


FIG. 50.

$\epsilon'$  et  $\epsilon''$  pour le mélange DOP-PVC : 50-50.  
Lignes d'isofréquences.

FIG. 42. — tg  $\delta$  pour le mélange DOP-PVC : 15-85. Lignes d'isothermes.

FIG. 43. — tg  $\delta$  pour le mélange DOP-PVC : 25-75. Lignes d'isothermes.

FIG. 44. —  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  pour le mélange DOP-PVC : 25-75. Lignes d'isofréquences.

FIG. 45. — tg  $\delta$  pour le mélange DOP-PVC : 33,3-66,6. Lignes d'isothermes.

FIG. 46. —  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  pour le mélange DOP-PVC : 33,3-66,6. Lignes d'isofréquences.

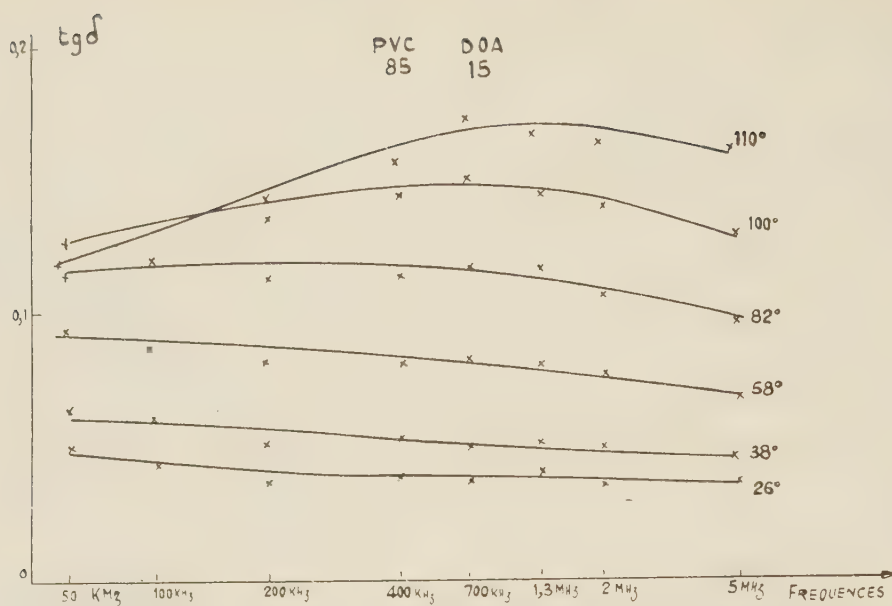


FIG. 51. —  $\text{tg } \delta$  pour le mélange DOA-PVC : 15-85. Lignes d'isothermes.

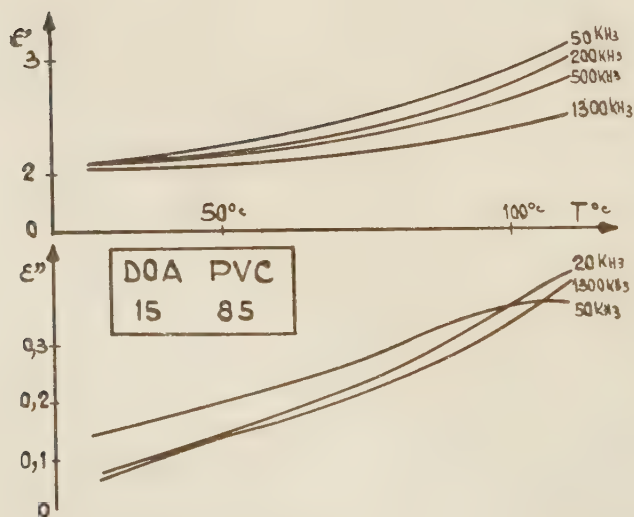


FIG. 52. —  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  pour le mélange DOA-PVC : 15-85. Lignes d'isofréquences.

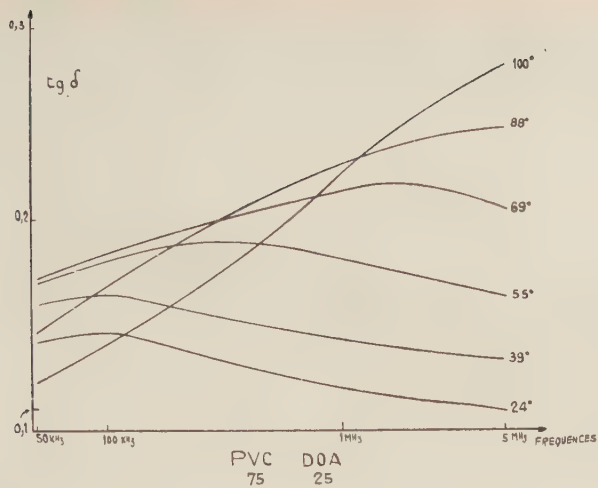


FIG. 53. —  $\text{tg } \delta$  pour le mélange DOA-PVC : 25-75. Lignes d'isothermes.

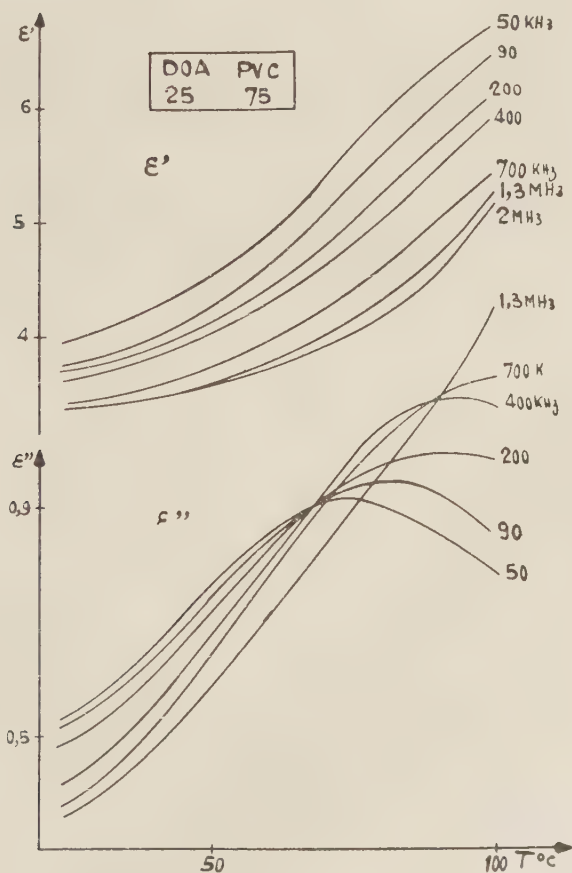


FIG. 54. —  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  pour le mélange DOA-PVC : 25-75. Lignes d'isofréquences.

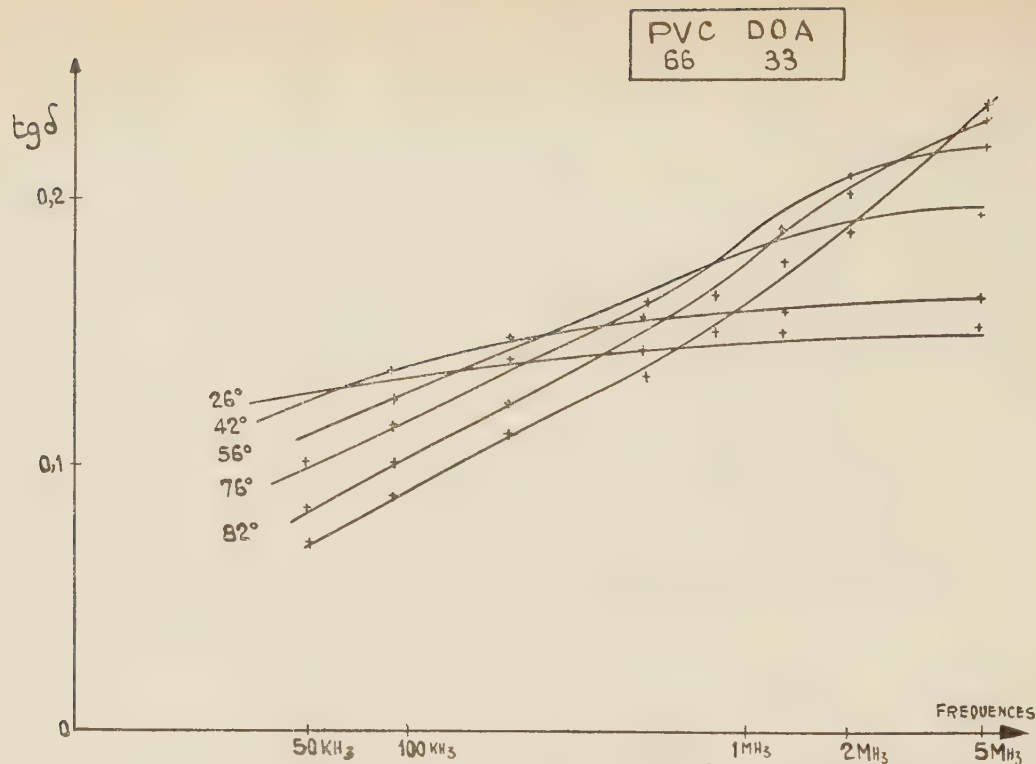


FIG. 55. —  $\text{tg } \delta$  pour le mélange DOA-PVC : 33,3-66,6. Lignes d'isothermes.

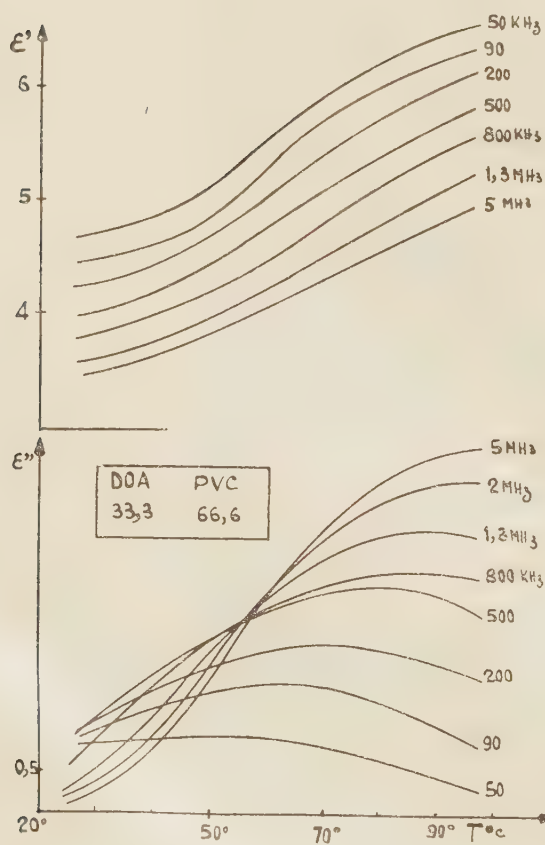


FIG. 56.  
 $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  pour le mélange  
 DOA-PVC : 33,3-66,6.  
 Lignes d'isofréquences.

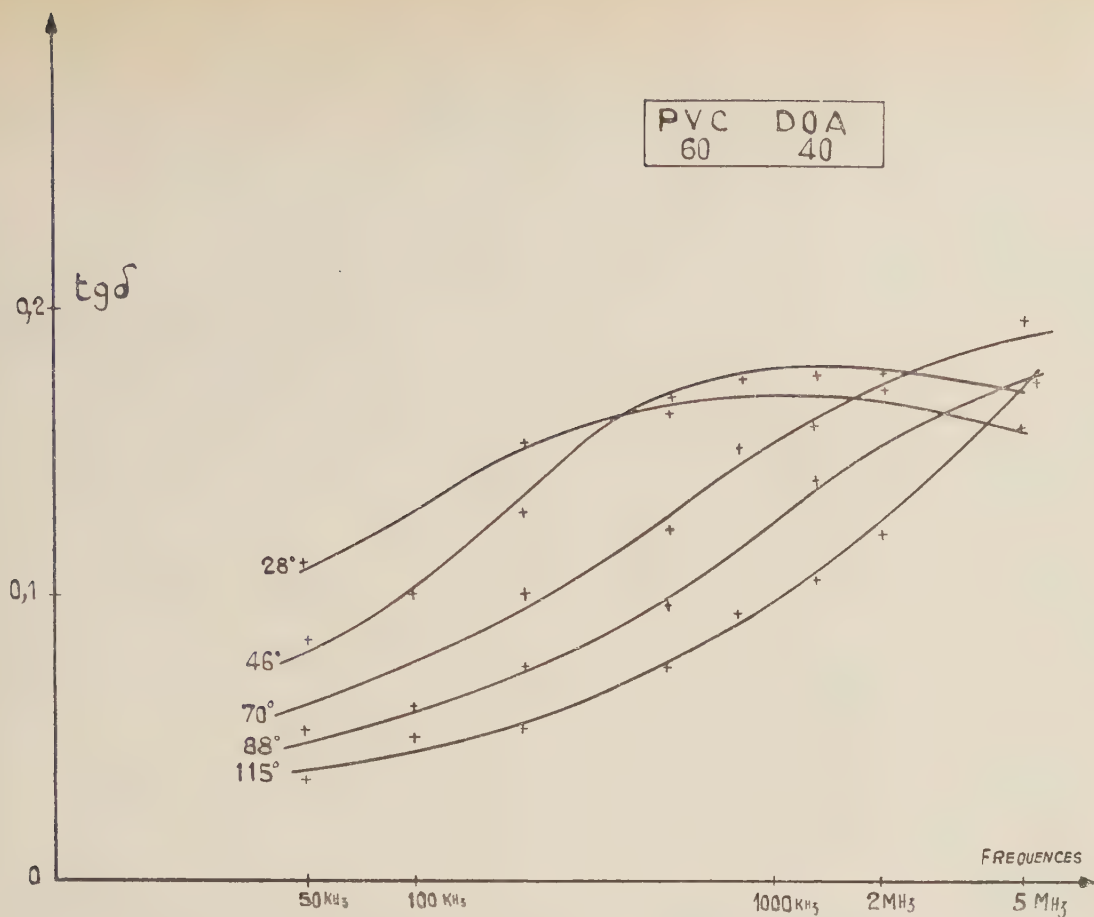


FIG. 57. —  $\text{tg } \delta$  pour le mélange DOA-PVC : 40-60. Lignes d'isothermes.

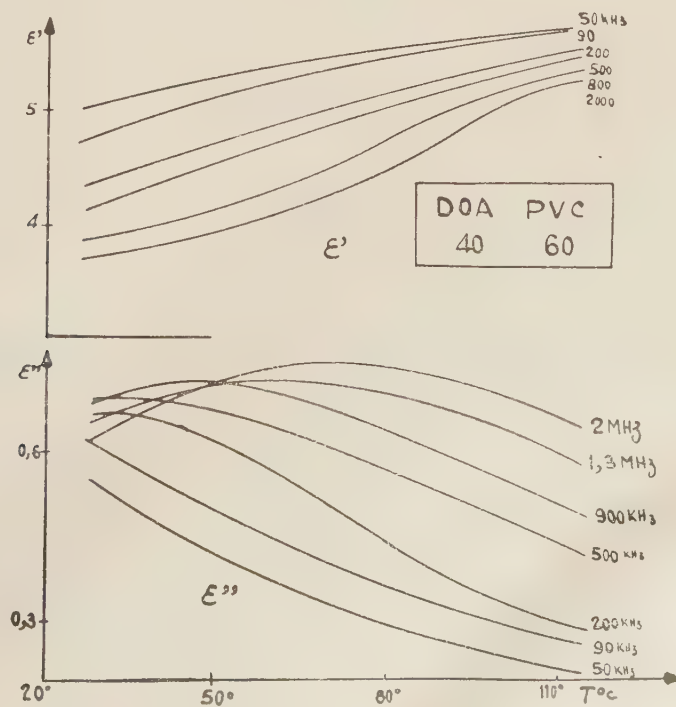


FIG. 58.  
 $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  pour le mélange  
DOA-PVC : 40-60.  
Lignes d'isofréquences.

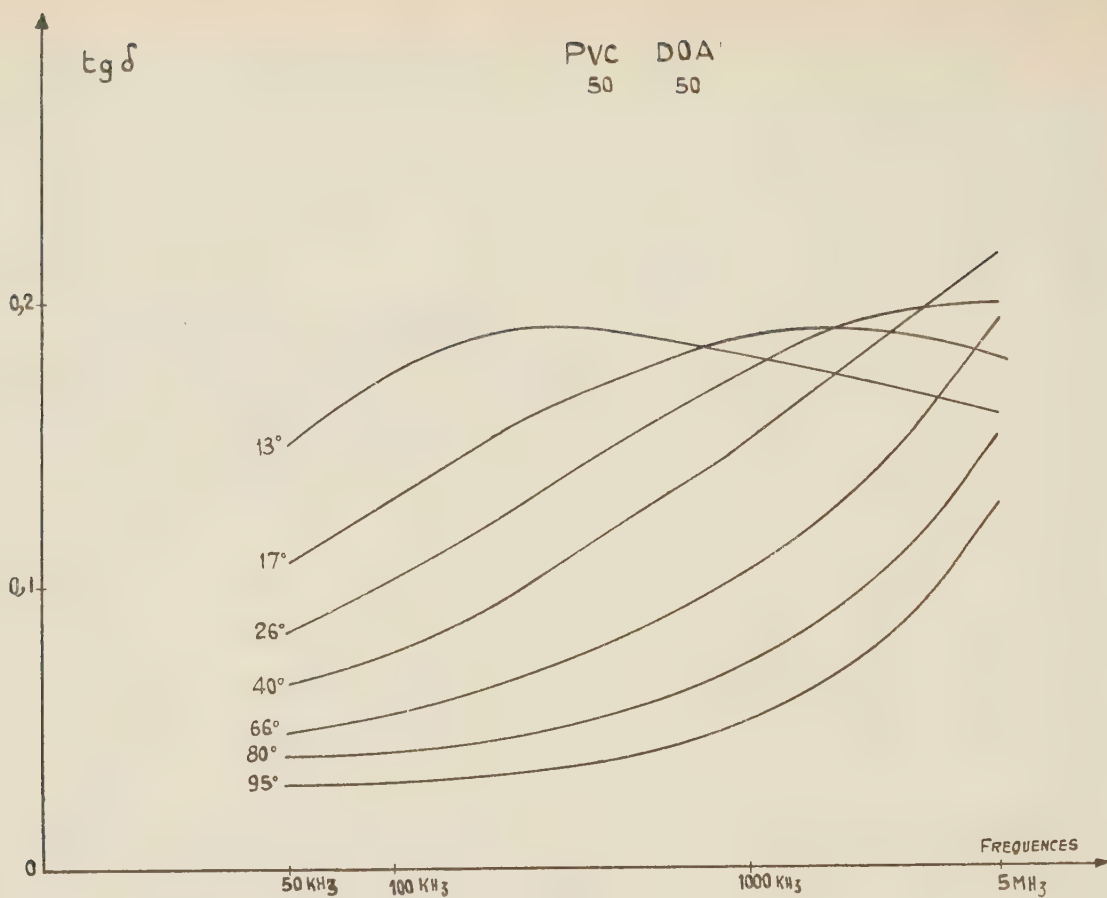


FIG. 59. —  $\text{tg } \delta$  pour le mélange DOA-PVC : 50-50. Lignes d'isothermes.

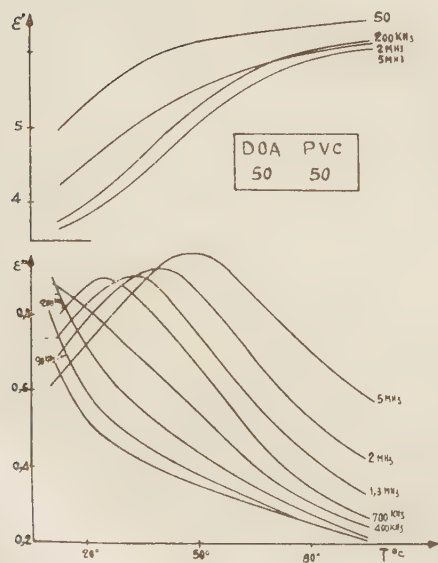


FIG. 60.  
 $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  pour le mélange DOA-PVC : 50-50.  
Lignes d'isofréquences.

FIG. 62.  
Temps de relaxation en fonction de  $1/T$   
pour les différents mélanges DOA-PVC.

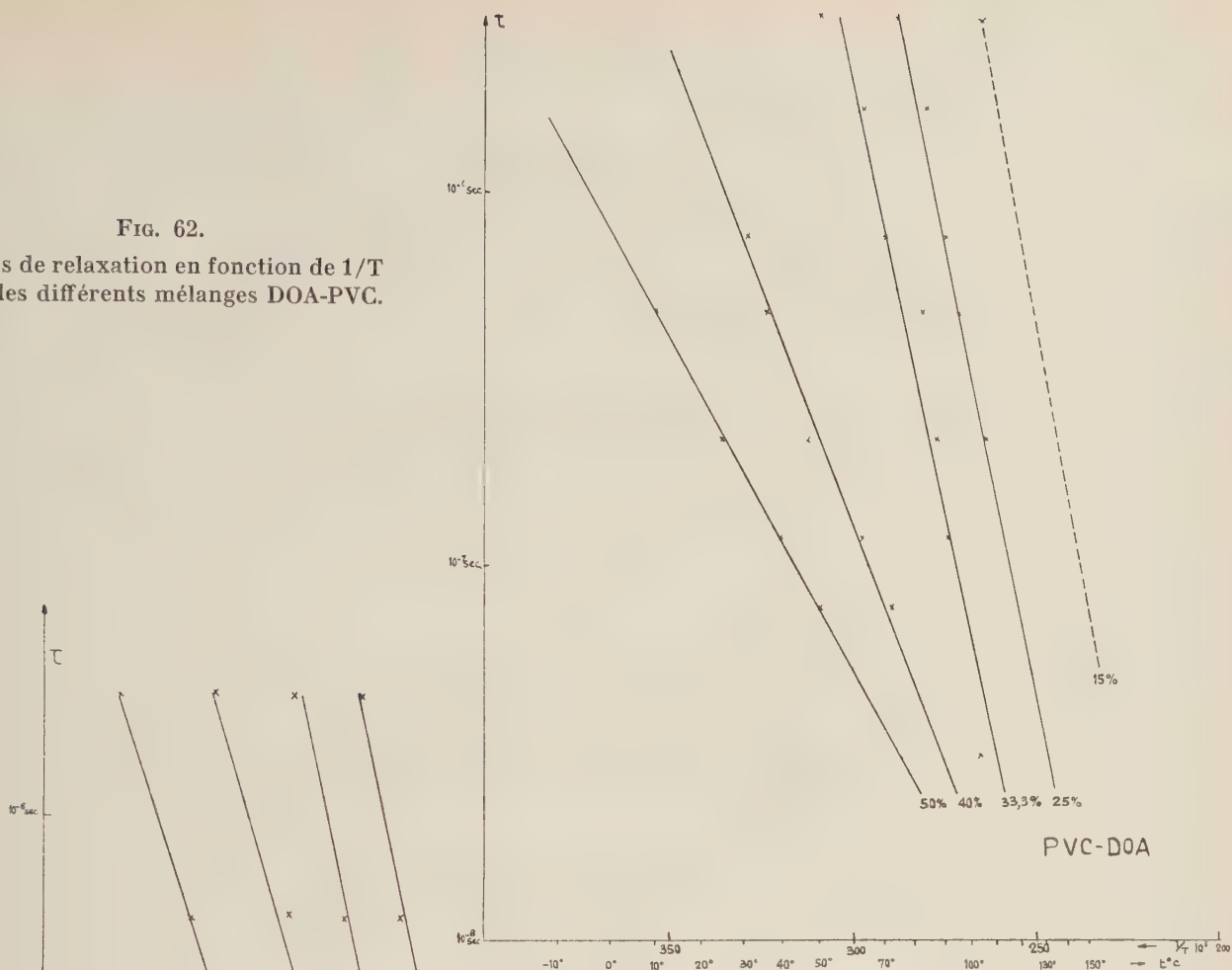


FIG. 62.

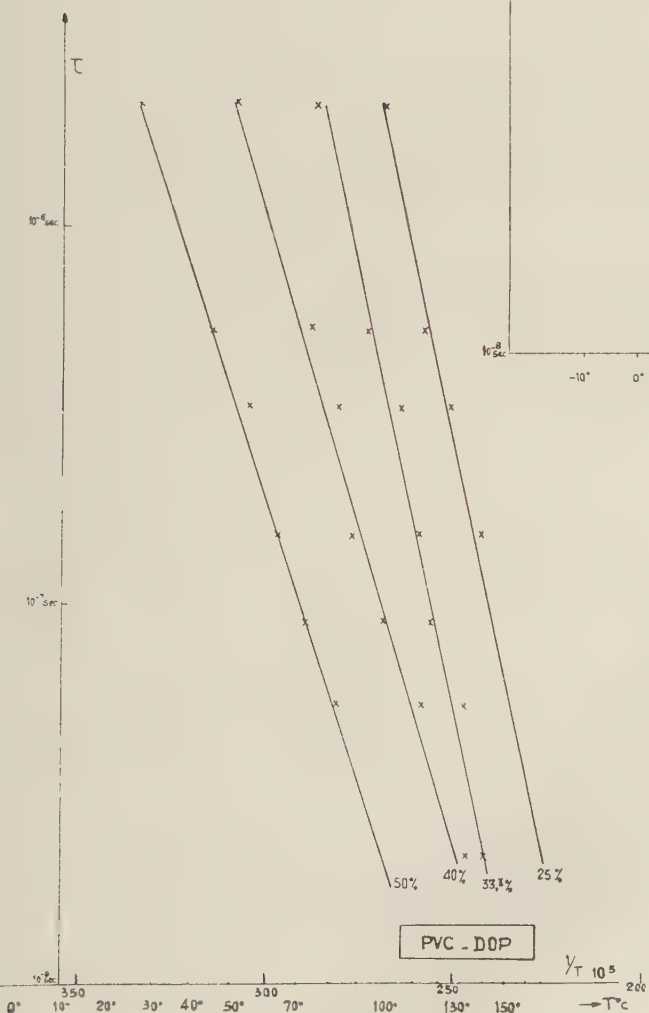


FIG. 61.

FIG. 61.  
Temps de relaxation en fonction de  $1/T$   
pour les différents mélanges DOP-PVC.

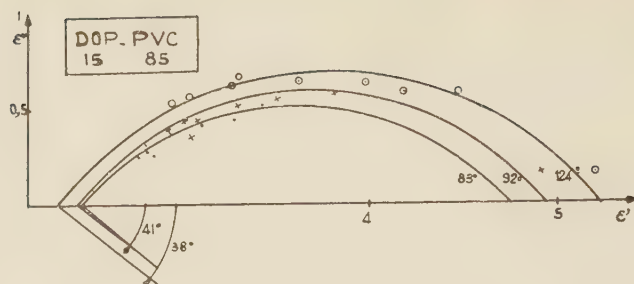


FIG. 63. — Cercles de Cole  
pour le mélange DOP-PVC : 15-85 à 3 températures.

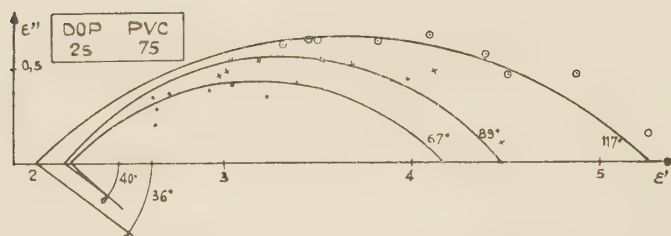


FIG. 64. — Cercles de Cole  
pour le mélange DOP-PVC : 25-75 à 3 températures.

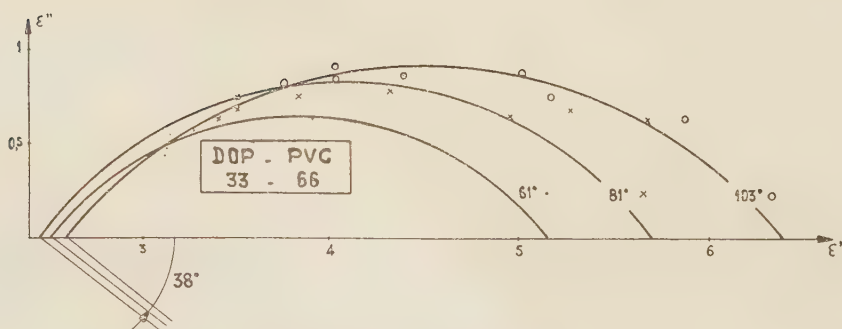


FIG. 65. — Cercles de Cole  
pour le mélange DOP-PVC : 33,3-66,6 à 3 températures.

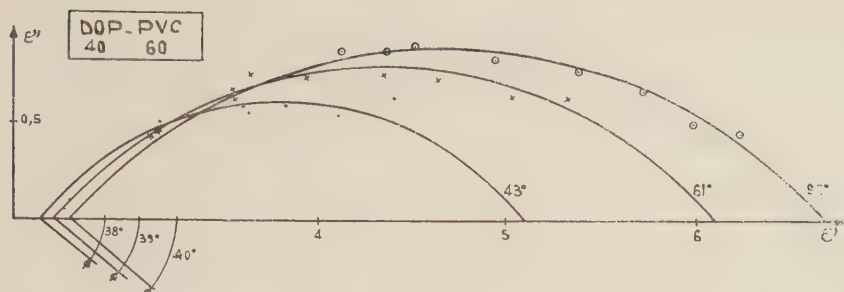


FIG. 66. — Cercles de Cole  
pour le mélange DOP-PVC : 40-60 à 3 températures.

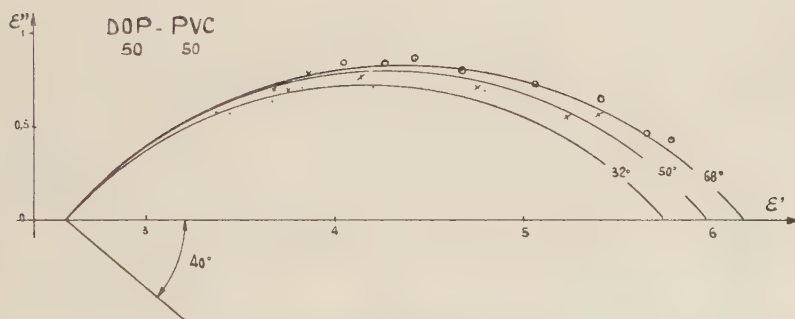


FIG. 67. — Cercles de Cole  
pour le mélange DOP-PVC : 50-50 à 3 températures.

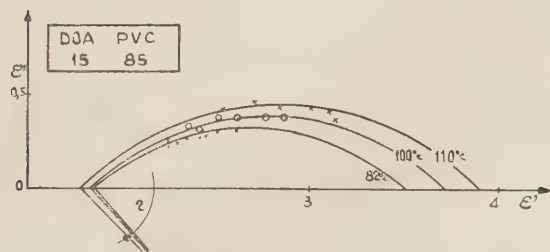


FIG. 68. — Cercles de Cole  
pour le mélange DOA-PVC : 15-85 pour 3 températures.

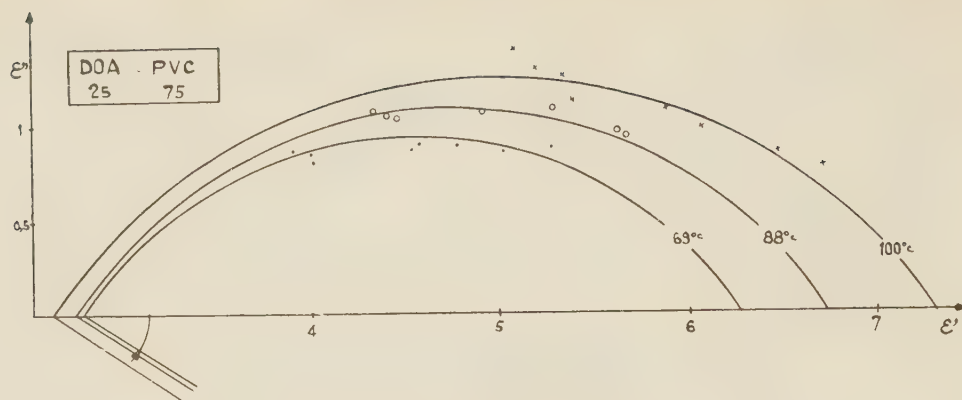


FIG. 69. — Cercles de Cole  
pour le mélange DOA-PVC : 25-75 pour 3 températures.

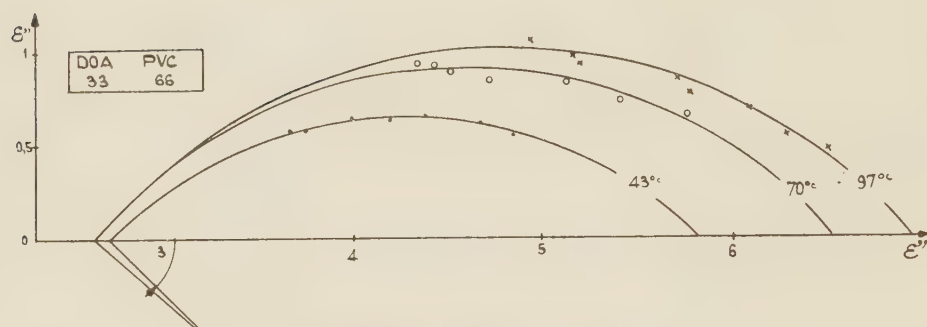


FIG. 70. — Cercles de Cole  
pour le mélange DOA-PVC : 33,3-66,6 pour 3 températures.

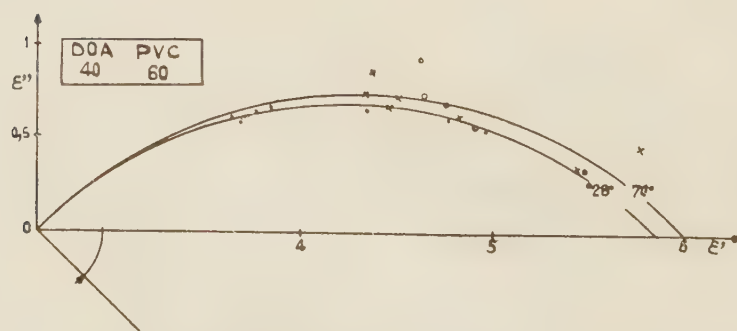


FIG. 71. — Cercles de Cole  
pour le mélange DOA-PVC : 40-60 pour 2 températures.

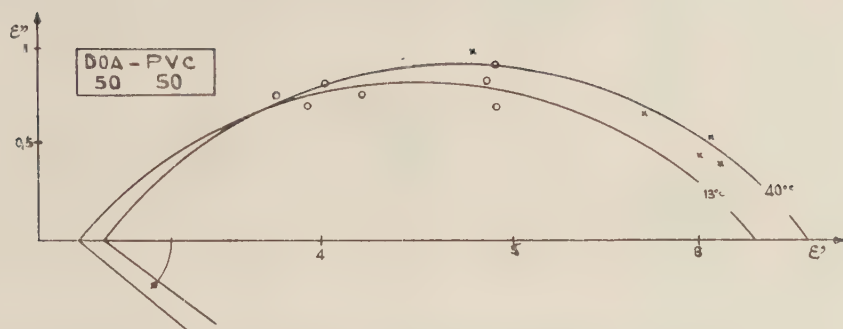


FIG. 72. — Cercles de Cole pour le mélange DOA-PVC : 50-50 pour 2 températures.

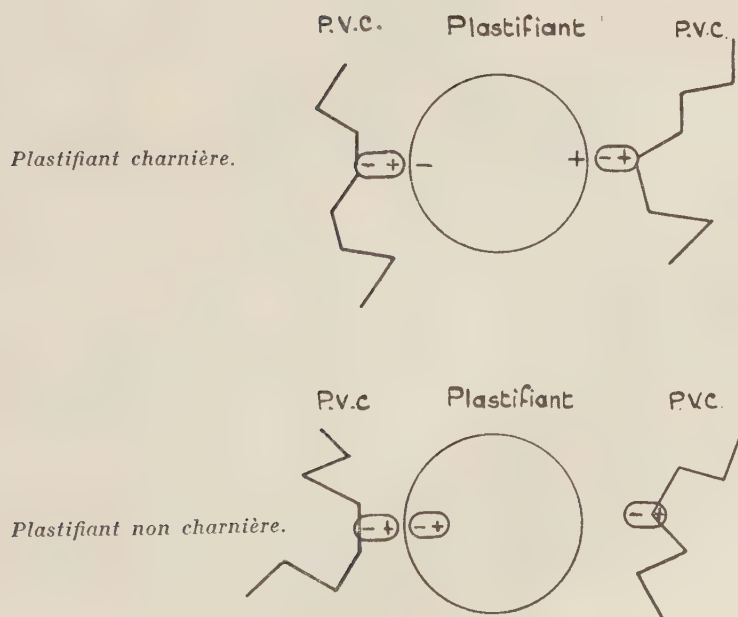


FIG. 73. — Représentation schématique de l'action d'un plastifiant charnière et d'un plastifiant non charnière. (D'après H. PASSEDOVET [16].)

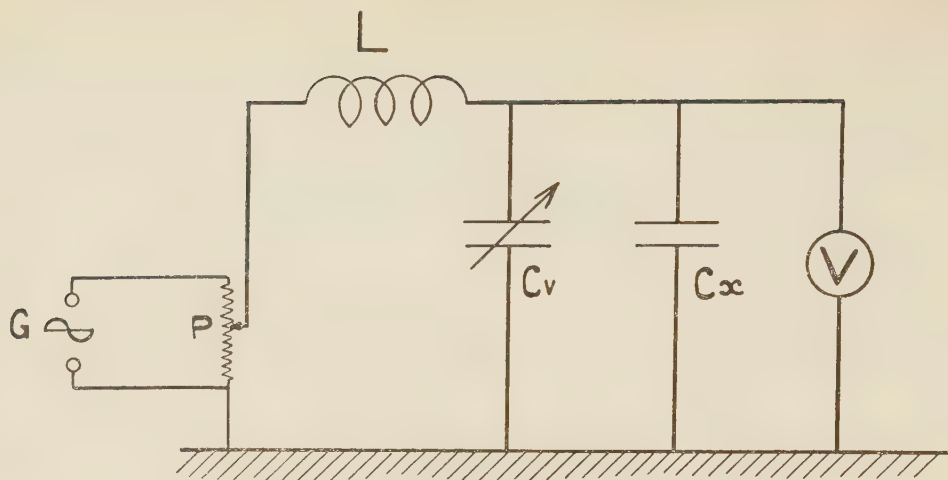


FIG. 74. — Montage théorique du Q-mètre.

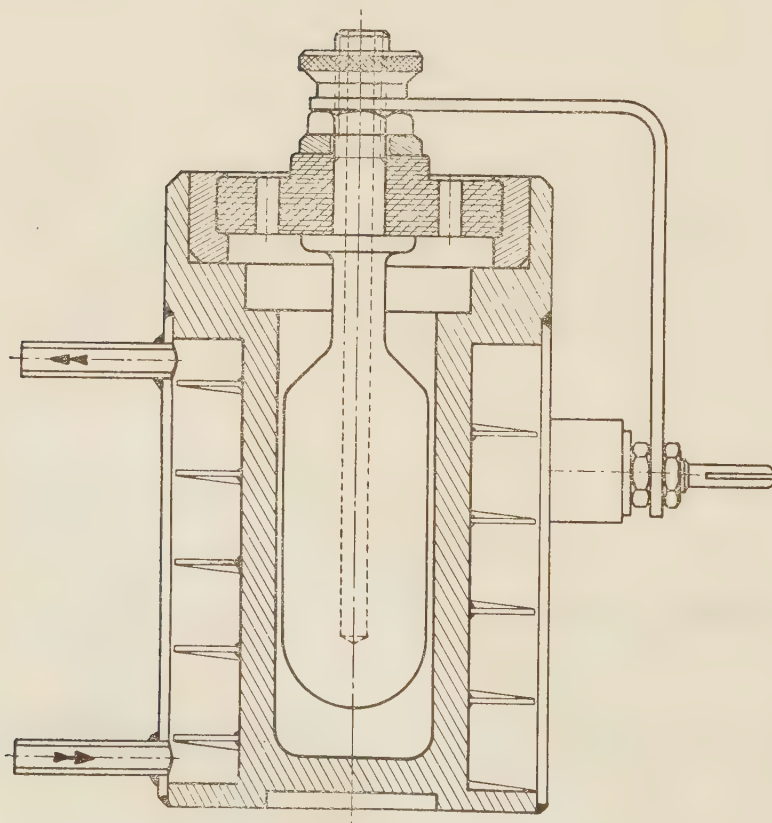


FIG. 75. — Reproduction en coupe à l'échelle 0,75 de la cellule de mesure utilisée pour les liquides.

D E U X I E M E    T H E S E

---

PROPOSITIONS   DONNEES   PAR   LA   FACULTE

VU ET APPROUVE :

Montpellier, le 10 novembre 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. MATHIAS.

VU ET PERMIS d'IMPRIMER

Le Recteur de l'Académie de Montpellier

RICHARD.



---

SOULISSE & CASSEGRAIN

Imprimeurs

Niort (Deux-Sèvres).

Dépôt légal : 3<sup>e</sup> trim. 1960. N° 487.

---





